This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

TECHNISCHE ELEKTROCHEMIE

VON

DR. PAUL ASKENASY

I

ELEKTROTHERMIE

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

10-8

ANKÜNDIGUNG.

Die Prozesse der technischen Elektrochemie sind seit dem Erscheinen der grundlegenden Werke von W. Borchers und von F. Haber größeren Kreisen durch eine beständig wachsende Reihe von Publikationen dargestellt worden, welche teils weitere Gebiete umfassen, wie Försters mustergiltige Elektrochemie wässeriger Lösungen, teils einzelne Abschnitte behandeln, wie die Engelhardschen Monographien. Trotz der so entwickelten bereits recht umfangreichen Literatur fehlt es doch an einem Buche, welches in aller Kürze alles Wissenswerte aus der elektrochemischen Technik enthält und welches ihre zahlreichen, bestenfa[illegible] Fortschritte der letz[illegible] oder kaufmännisc[illegible] hen Großindustri[illegible] ieren kann und da[illegible] Techniker gleichze[illegible] Vorschläge sich bild[illegible] ntliteratur die schi[illegible] m Gebiete verraten

Library
of the
University of Wisconsin

Diese Aufgabe soll das vorliegende Buch erfüllen helfen. Der Herausgeber darf sich um so mehr der Hoffnung hingeben, daß ihm das gelingen wird, als neben seinen Mitarbeitern aus wissenschaftlichen Kreisen einige hervorragende Techniker sich ihm als Mitarbeiter zur Verfügung gestellt haben.

Dieser erste Teil, die Elektrothermie, welche über die Vorgänge im elektrischen Ofen belehrt und auch die Darstellung der Salpetersäure aus Luft und des Ozons behandelt, bildet ein abgeschlossenes Ganzes. Das Erscheinen der übrigen Teile soll nach aller Möglichkeit beschleunigt werden.

Braunschweig, im Februar 1910.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Thermodynamik und Kinetik der Körper

von **Prof. Dr. B. Weinstein.**

Erster Band. **Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe.** Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 12 ℳ

Zweiter Band. **Absolute Temperatur. — Die Flüssigkeiten. — Die festen Körper. — Thermodynamische Statik und Kinetik. — Die (nicht verdünnten) Lösungen.** gr. 8. geh. Preis 16 ℳ

Dritter Band, 1. Halbband. **Die verdünnten Lösungen. — Die Dissoziation. — Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus (I. Teil).** gr. 8. geh. Preis 12 ℳ

Dritter Band, 2. Halbband. **Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus (II. Teil). — Elektrochemie.** gr. 8. geh. Preis 24 ℳ

Physikalisch-chemische Theorieen

von

Dr. A. Reychler,

Professor an der Universität zu Brüssel.

Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von

Dr. B. Kühn.

Mit Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 9 ℳ, geb. 10 ℳ.

Einführung in die physikalische Chemie

von

Dr. James Walker,

Professor der Chemie an der Universität Dundee.

Nach der zweiten Auflage des Originals unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt und herausgegeben von

Dr. H. v. Steinwehr,

Assistent bei der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg.

Mit 48 eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 6 ℳ, geb. 7 ℳ.

Lehrbuch der Physik.

Von **O. D. Chwolson,**

Prof. ord. an der Kaiserl. Universität zu St. Petersburg.

Erster Band. Einleitung. — Mechanik. — Einige Meßinstrumente und Meßmethoden. — Die Lehre von den Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern. Übersetzt von **H. Pflaum,** Oberlehrer in Riga. Mit 412 Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 12 ℳ, geb. 14 ℳ

Zweiter Band. Lehre vom Schall (Akustik). — Lehre von der strahlenden Energie. Übersetzt von **H. Pflaum.** Mit 658 Abbildungen und 3 Stereoskopbildern. gr. 8. Preis geh. 18 ℳ, geb. 20 ℳ

Dritter Band. Die Lehre von der Wärme. Übersetzt von **E. Berg.** Mit 259 Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 16 ℳ, geb. 18 ℳ

Vierter Band. Die Lehre von d. Elektrizität. Übersetzt v. **H. Pflaum.** Erste Hälfte. Mit 336 Abbildungen. Preis geh. 16 ℳ, geb. 18 ℳ

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen

von

Bernhard Dessau,

a. o. Professor der Physik an der Universität Perugia.

Mit 82 Abbildungen im Text u. auf 3 Tafeln. VIII, 208 S. 1910.
Geh. ℳ 7.—, geb. ℳ 8.—.

(Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftl. und math. Einzeldarstellungen, Heft 33.)

Die

Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik

von

Dr. P. Vageler.

Mit 16 Abbildungen und 5 Tafeln. VIII, 132 S. 1908.
Geh. ℳ 4.50, geb. ℳ 5.20.

(Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftl. und math. Einzeldarstellungen, Heft 26.)

Handbuch für Acetylen

in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht

von

Dr. N. Caro-Berlin, Dr. A. Ludwig-Berlin, Prof. Dr. J. H. Vogel-Berlin.

Herausgegeben von

Prof. Dr. J. H. Vogel.

Mit 442 Abbildungen. Preis geheftet ℳ 29.—, gebunden ℳ 30.—.

EINFÜHRUNG IN DIE TECHNISCHE

ELEKTROCHEMIE

UNTER

MITWIRKUNG HERVORRAGENDER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. PAUL ASKENASY

A. O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE FRIDERICIANA

IN KARLSRUHE I. B.

ERSTER BAND

ELEKTROTHERMIE

MIT 69 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1910

EINFÜHRUNG IN DIE TECHNISCHE

ELEKTROCHEMIE

ERSTER BAND

ELEKTROTHERMIE

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN DR. ING. R. AMBERG-DUISBURG, DR. A. HELFENSTEIN-WIEN, DIPL. ING. F. HILLER-KARLSRUHE I. B., DR. ING. A. KOENIG-KARLSRUHE I. B., DR. G. LEITHÄUSER-CHARLOTTENBURG, PROFESSOR DR. B. NEUMANN-DARMSTADT

HERAUSGEGEBEN VON

DR. PAUL ASKENASY

A. O. PROFESSOR IN KARLSRUHE I. B.

MIT 69 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1910

Alle Rechte,
namentlich das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright, 1910, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany

150981
MAR 1 ' 19
TNJ
.AS4
T
6969853

VORWORT.

Der Herausgeber hat zwar in Anbetracht des unerheblichen Anteiles, welchen er selbst zu diesem ersten Bande der „Einführung in die technische Elektrochemie“ liefert, nichts anderes zu tun, als bescheidentlichst vor seinen Mitarbeitern zurückzutreten, aber er fühlt sich berechtigt und verpflichtet, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß das, was im folgenden gesagt ist, zu einem sehr großen Teile eigener praktischer Erfahrung und eigener Anschauung der Verfasser entstammt. Er hat aus dem Wunsche heraus, dem interessierten Leser nach aller Möglichkeit nur praktisch Erhebliches vorzuführen, darauf verzichtet, daß die vorhandene Literatur überall angeführt oder überhaupt berücksichtigt werde; ein Abschnitt wie der des vielbeschäftigten Herrn Helfenstein wäre anders gar nicht zustande gekommen, ganz davon zu schweigen, daß von ihm wie von den anderen eine große Reihe von Dingen überhaupt zum ersten Male der Öffentlichkeit übergeben wird.

Wer mit diesem scheinbaren Mangel unzufrieden ist, verkennt die Absicht des Herausgebers: nur Nützliches auf kleinem Raume zu bringen. Will jemand die große Literatur der einzelnen Gebiete kennen lernen, so muß er zu den Spezialwerken aus den Engelhardtschen Monographien und zu den vielen Lehr- und Handbüchern der praktischen und theoretischen Elektrochemie greifen, welche die letzten Jahre uns gebracht haben und welche durch die Zeitschrift für Elektrochemie, die Electrochemical and metallurgical industry, die Transactions of the american electrochemical society, diejenigen der Faraday society, auch durch das Journal du four électrique u. a. fortlaufende Ergänzung erfahren.

Karlsruhe i. B., im Februar 1910.

Paul Askenasy.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Der elektrische Ofen mit besonderer Berücksichtigung der technischen Carbid- und Ferrosiliciumerzeugung von Dr. A. Helfenstein (Wien) 1

Die technische Gewinnung von Eisen und Stahl im elektrischen Ofen von Prof. Dr. B. Neumann (Darmstadt) 91

Siliciumcarbid von Dr. ing. R. Amberg (Duisburg) 157

Künstlicher Graphit von demselben 195

Die elektrothermische Zinkgewinnung von Prof. Dr. P. Askenasy (Karlsruhe i. B.) 209

Geschmolzene Tonerde von Dipl. ing. F. Hiller (Karlsruhe i. B.) . . . 215

Schwefelkohlenstoff von demselben 219

Die Erzeugung von Luftsalpetersäure von Dr. ing. A. Koenig (Karlsruhe i. B.) 223

Die Erzeugung von Ozon von Dr. ing. A. Koenig und Dr. G. Leithäuser (Charlottenburg) 237

Sachregister 250

Der elektrische Ofen

mit besonderer Berücksichtigung der technischen Carbid- und Ferrosiliciumerzeugung.

Von

Dr. **A. Helfenstein** (Wien).

Allgemeine Entwicklung.

Die elektrothermische Industrie im engeren Sinne, wie sie durch die Prozesse, die im elektrischen Ofen durchgeführt werden, repräsentiert wird, hat in neuester Zeit trotz ihres verhältnismäßig sehr kurzen Bestandes an Bedeutung und Umfang ihres Anwendungsgebietes und Wirtschaftlichkeit der Prozesse früher nie geahnte Dimensionen angenommen. Sie greift einerseits tief in die chemische Großindustrie ein, indem sie ihr wichtige Rohstoffe liefert oder früher von ihr allein hergestellte Produkte nunmehr selbst fabriziert und aus dem Wirkungskreise der rein chemischen Großindustrie zu verdrängen sucht. Andererseits hat sie sich in der Metallurgie durch technische Herstellung von Spezialfabrikaten, die man vordem entweder überhaupt nicht gekannt oder nur sehr schwer herzustellen vermochte, einen achtunggebietenden Platz als Hilfsindustrie erworben und schickt sich sogar jetzt in einzelnen besonders günstig gelegenen Fällen an, die alten metallurgischen Prozesse durch elektrometallurgische zu verdrängen, indem die Kohle als Heizmaterial durch die zwar teurere, aber durch ihre Spezialeffekte überlegene Elektrizität ersetzt wird.

Diese außergewöhnliche Leistung und Ausbreitung in der kurzen Zeit ihres Bestandes ist durch das Zusammentreffen verschiedener Momente begünstigt worden: Momente, die nicht allein durch die Vorzüge dieser Erhitzungsart und den Willen der Erfinder und Industriellen begründet sind, sondern die gesamte wirtschaftliche Lage hat oft in einschneidendem Maße diesen jungen Industrien eine neue Richtung aufgezwungen, die sowohl Erfinder wie Industrielle einschlagen mußten, sollte nicht der Bestand der Fabrikation in Frage gestellt werden. Die Elektrothermie hat genau so wie die chemische Großindustrie und die Metallurgie in gewissen Zeitintervallen schwere wirtschaftliche Krisen durchzumachen gehabt, aus welchen sie aber immer gestärkt und mit

neuen Zielen und Anregungen hervorgegangen ist, und das gerade motiviert ihre Ansprechung als Großindustrie.

Wenn wir von den speziellen Anwendungen der Elektrizität z. B. als Reduktionsmittel in Form ihrer elektrolytischen Wirkung und als Katalysator absehen wollen und nur die einfache elektrische Erhitzung betrachten, also die Erhitzung im elektrischen Ofen als Temperaturwirkung, so fallen gegenüber den alten chemischen Wärmeerzeugungsmethoden, die eine molekulare Umsetzung oder Verbrennung zur Voraussetzung haben und die praktisch hauptsächlich mit Kohlen und aus Kohlen stammenden Produkten arbeiten, einige tief greifende Unterschiede ins Gewicht. Diese bedingen entsprechende Vorzüge, welche die chemische Wirksamkeit und schließliche wirtschaftliche Überlegenheit der Erhitzungsart dokumentieren und infolgedessen auch die ungeahnte Ausdehnung des Anwendungsgebietes erklärlich machen, eine Ausdehnung, von der wir heute wohl die nächsten Entwicklungsstufen überblicken können, deren Zukunft aber sicher noch in vielen heute feststehenden Industrien Umwälzungen hervorrufen wird, deren Folgen für das wirtschaftliche Leben wir derzeit nicht zu übersehen vermögen.

Die reine elektrische Erhitzung, sei sie Widerstands- oder Lichtbogenerhitzung, zeichnet sich anderen gegenüber durch drei Momente aus, die am besten durch folgende Eigenschaften illustriert werden können:

1. Immaterielle Erhitzung, d. h. Erhitzung ohne Brennmaterial;
2. Erreichung höchster Temperaturen;
3. Raumlokalisierung der Erhitzung.

Die Immaterialität oder das Fehlen eines Brennmaterials bei der elektrischen Erhitzung involviert von vornherein bestimmte Vorzüge, die sie für gewisse Spezialeffekte unentbehrlich macht. Die direkte Verbrennung von Kohlen oder anderen Heizstoffen, sei es, daß diese Verbrennungskohle in der zur Reaktion gelangenden Masse verteilt ist, sei es, daß die Kohlengase in irgendeiner Weise örtlich getrennt von der Reaktionsmasse verbrannt werden, führt zu Begleiterscheinungen und oft zu Unzukömmlichkeiten, die in der Bewertung und Konkurrenzfähigkeit der Erhitzungsart nicht zu unterschätzen sind. Bei der Beimengung des Brennmaterials zur Reaktionsmasse ist neben einer beträchtlichen Raumbeanspruchung desselben in der Verarbeitungszone, welch erstere eine Temperaturverdünnung zur Folge hat, hauptsächlich mit den natürlichen Verunreinigungen dieses Brennmaterials und deren Einfluß auf Reaktionsprozeß und Produkt zu rechnen. Die immaterielle Erhitzung dagegen eliminiert jede Verunreinigung des Prozesses und Produktes durch ein Heizmaterial (wenn man von den geringen Verunreinigungen, die durch Aufzehrung der Elektroden eintreten, absieht). Bei Prozessen dagegen, bei denen die Reaktionsmasse nicht mit dem Brennmaterial gemischt ist, sondern erst dessen gasförmige Produkte die Erhitzung bewirken, wo dieselbe also in

Muffeln oder durch Flammstrahlung erfolgt, bestehen, abgesehen von der nicht direkten Erhitzung des Ofengutes, die großen Nachteile einer Komplikation in der Apparatur, die neben konstruktiven Schwierigkeiten auch Wärmeverluste in sich bergen müssen, welche bei der analogen Lichtbogen- und Strahlungserhitzung im elektrischen Ofen infolge der Immaterialität weit geringer sind. Die immaterielle Wärmeerzeugung im elektrischen Ofen ist neben der erzielbaren höheren Temperatur die Ursache der überlegenen Raffinierungsfähigkeit dieses Erhitzungsprinzips, und gerade in dieser Beziehung ist die Elektrizität ideal zu nennen und von keinem anderen Wärmegenerator zu überbieten, ja auch nur annähernd zu erreichen.

Das Gleiche, was über die immaterielle Erhitzung gesagt wurde, gilt in noch größerem Maße von der Erreichung hoher und höchster Temperaturen. Es ist zweifellos, daß diese hohen Temperaturen, die man bis anhin nicht zu erzielen vermochte, die ursprüngliche Veranlassung zur Erforschung und Einführung der elektrischen Erhitzungsart bilden. In den einfachen Moissanschen Öfen sind zuerst Reaktionen studiert worden, die sonst nur ausnahmsweise realisiert werden können, Reaktionen, die wir heute unter dem Sammelnamen der Carbidbildung kennen und deren Produkte sich als chemische Verbindungen des reduzierten Metalls mit Kohlenstoff darstellen. Diese Verbindungen entstehen fast ausschließlich bei sehr hohen Temperaturen, die, wie heute feststeht, nur der elektrische Ofen kontinuierlich und wirtschaftlich genug zu liefern vermag. Von diesem einfachsten Prozeß der Verbindung der Metalle mit Kohlenstoff zu Carbiden hat die ganze große Bewegung der elektrothermischen Technik ihren Ausgang genommen. Dabei war ursprünglich das Ziel der Erfinder durchaus nicht etwa auf die Carbiddarstellung gerichtet, sondern meist auf die Auffindung anderer unbekannter Stoffe, über deren Verwendungszweck oder Eigenschaften man sich ganz im unklaren befand. Wir können diese ursprüngliche Bewegung nur dahin charakterisieren, daß man einfach Reaktionen in der eben als heißer erkannten elektrischen Schmelzzone studierte, von der ganz richtig angenommen wurde, daß sie wesentlich andere Bedingungen zu stellen vermag, als irgendeine der bekannten wirtschaftlich in Betracht kommenden Erhitzungsarten, und dementsprechend hoffte man auch ganz neue Produkte zu erzielen, über deren Wert oder Unwert keine klare Vorstellung bestand. So kommt es auch, daß in dieser ersten Zeit als Reaktion gegen das Entdeckungsfieber eine Fülle von Enttäuschungen unausbleiblich war, was nicht etwa darin lag, daß diese neue Erhitzungsart mit ihren viel höheren Temperaturen nicht auch neue Produkte mit wertvollen, wirtschaftlich verwertbaren Eigenschaften zu geben vermochte, sondern darin, daß die Erfinder und Experimentatoren in der ersten Zeit diese hohen Temperaturen nicht richtig zu behandeln verstanden, sei es, daß sie die Apparate und Stromführung nicht beherrschten, sei es, daß sie tatsäch-

lich von der hohen Temperatur Dinge erwarteten, die diese in den ursprünglich primitiven Apparaten nicht leisten konnte. Man verstand nicht, mit diesen Temperaturen umzugehen, und das führte zu Unzukömmlichkeiten und zu Trugschlüssen, die erst eine allmähliche und systematische Entwicklung zu überwinden vermochte. Gerade im Anfang wurde viel zu viel Gewicht auf die chemische Kenntnis dieser neuen Verfahren gelegt und dabei vergessen, daß die Apparatkonstruktion und die Beherrschung des elektrischen Stromes mit die Hauptsache zur Entwicklung dieser Erhitzungsart ist, und daß daher erst als notwendige Vorstufe eine dauernde und gute Apparatur gefunden werden muß, bevor dem Studium des Chemismus und der Aufdeckung neuer Reaktionen auf breitester Basis Tür und Tor geöffnet sind. Sicher ist, daß die Chemie hoher Temperaturen, die Chemie im elektrischen Ofen, auch heute noch, was die Auffindung neuer Produkte anbetrifft, erst am Anfang ihrer wirtschaftlichen Entwicklung steht, daß aber inzwischen die Apparatvervollkommnung und Behandlung des elektrischen Stromes eine bis ins einzelne gehende Durchbildung erfahren hat und zur Zeit schon eine derartige ist, daß der wirtschaftliche Aufschwung dieser Chemie hoher Temperaturen, welche zum großen Teil übereinstimmt mit der technischen Realisierung endothermer Reaktionen, nicht mehr lange auf sich warten lassen wird.

Als drittes unterscheidendes Moment ist die Raumbegrenzung zu nennen. Bei den alten Erhitzungsarten ist gewöhnlich, insofern nicht separate Vorrichtungen angebracht sind, das Temperaturniveau durch die Ofen- oder Apparatwandungen begrenzt. Die elektrische Erhitzung, speziell die Widerstandserhitzung, ist im großen und ganzen nicht an Ofenwände gebunden. Das Material wird bei der Widerstandserhitzung und auch zum großen Teil im Lichtbogen auf die wirksame erhöhte Temperatur dort und nur dort erhitzt, wo es als Widerstand oder Lichtbogengut zwischen elektrischen Polen eingeschaltet ist. Die hohe Temperatur bleibt dann um diese Zone herum auf einen relativ eng begrenzten Raum beschränkt, wie weit im übrigen die Ofenwandungen von dieser Stelle entfernt sein mögen. Dieses Moment der beschränkten, also der bestimmten Lokalisierung der Erhitzung, ist von der allergrößten Bedeutung für die Konstruktion der Apparate und die Glattheit der Prozesse. Durch Lokalisierung ist es möglich, Apparate zu bauen, in denen die verlangten Temperaturen von 2500 bis 4000° dauernd und im technischen Maßstabe arbeiten können, ohne daß die Apparatwandungen von dem Prozeß stark beeinflußt oder gar zerstört werden. Wäre diese Lokalisierungseigenschaft nicht, so würde ja schwerlich ein Material als Ofenelement dauernd dieser Temperaturbeanspruchung gegenüber widerstandsfähig genug sein. Die Bedeutung der Temperaturlokalisierung ist wohl ursprünglich wenig in den Vordergrund getreten oder überhaupt zum Bewußtsein gekommen. Sie hat sich aber heute als der wichtigste Faktor für die praktische Realisierung

elektrothermischer Prozesse im großen Maßstabe erwiesen, und es erklärt dieses Moment die ganz ungewöhnliche Tatsache, daß die größten heute arbeitenden elektrischen Öfen von 10000 bis 20000 PS trotz der in ihnen herrschenden hohen Temperaturen in bezug auf Haltbarkeit der Apparate geringere Aufwendungen erfordern, als sie Öfen mit viel niedrigeren Temperaturen bei den gewöhnlichen Erhitzungsarten absolut verlangen, und dieses wie gesagt abnorme Verhältnis existiert, trotzdem der elektrische Ofen ja durch die Ein- und Abführung des Stromes gewisse Komplikationen in der Apparatur verlangt, die bei der gewöhnlichen Erhitzungsart in Wegfall kommen.

Die eben ausgeführten Vorteile der elektrischen Erhitzung sind aber in ihrer Gesamtheit, wie gesagt, erst allmählich klar zutage getreten, und sie hätten daher nie den großen Aufschwung, also die rasche praktische Anwendung der Erhitzungsart zur Folge gehabt, wenn nicht wirtschaftliche Momente dazu gekommen wären, die die Einführung elektrischer Ofenprozesse ungemein begünstigt, wenn nicht überhaupt ausschließlich ermöglicht hätten. Das eine dieser Momente ist die Einführung des Acetylens aus Carbid in die Beleuchtungstechnik, und das andere ist die Möglichkeit der Erzeugung billiger elektrischer Kraft durch Nutzbarmachung der Wasserkräfte. Diese beiden zeitlich zusammenfallenden Umstände bildeten die Grundlage der wirtschaftlichen Entwicklungsfähigkeit des elektrischen Ofens; sie haben das Gebiet gefördert und durch zeitweilige Überstürzung und Überspekulation Techniker und Industrielle gezwungen, sich mit der Ausarbeitung dieser neuen Erhitzungsart zu beschäftigen, ihren Wirkungskreis zu erweitern und auf neue Wege zu leiten. Mit der Darstellung von Acetylen aus Carbid und seiner Einführung als konkurrenzfähiges Beleuchtungsmittel war der Anfang einer neuen Industrie gelegt. Dazu kommt, daß zur gleichen Zeit die Elektrotechnik auf dem Gebiete der rationellen Stromerzeugung beim Auftauchen der ersten Carbidversuche und -Patente bereits so vorgeschritten war, daß die Herstellung billiger elektrischer Kraft durch Nutzbarmachung vieler, bisher unbeachteter Wasserkräfte nur auf ein passendes Anwendungsgebiet wartete. Bedenkt man dabei, daß im Anfang, beim Auftreten des Carbids auf dem Weltmarkte, nicht gleich genügende Mengen desselben zu erhalten waren, so daß sich in der allerersten Zeit ein Mangel einstellte, der die Unternehmungslust auf diesen Gebieten außerordentlich steigerte, so begreift man, wenn sich die Elektrotechnik Hals über Kopf auf dieses neue Feld warf, um so mehr als die finanziellen Aussichten damals durchaus günstige waren. Diesem Ansturme, der bald in eine Überspekulation ausartete, welcher weder die technische Entwicklung des Carbidverfahrens noch die Marktlage gewachsen war, mußte mit Notwendigkeit eine tiefgreifende und erschütternde Reaktion folgen, und so sehen wir die junge Industrie, wie es im gleichen Maße wohl noch nie einer Industrie widerfuhr, gleich in ihrem ersten Anlauf in eine gefährliche Krise geraten, die leicht

ihren Untergang hätte besiegeln können. Daß es damals um die Jahrhundertwende nicht zur Katastrophe kam, ist wohl hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, daß für die elektrische Kraft kein anderes Absatzgebiet rasch genug gefunden werden konnte und die Werke vornehmlich auf das Carbid angewiesen blieben. Eine ganze Reihe von Fabriken setzte den Betrieb still und wartete ab, ungewiß, was die Zukunft bringen würde. Diese schwere Krise, so hoffnungslos sie im ersten Moment auf der jungen Industrie lastete, hat auf die Entwicklung des elektrischen Erhitzungsverfahrens außerordentlich befruchtend und fördernd gewirkt. Einmal war man infolge der Überproduktion von Carbid gezwungen, die Verfahren zu verbessern, um rationeller, also billiger und konkurrenzfähiger, arbeiten zu können. Diese Tendenz zwang die Werke, neue Ofentypen auszuprobieren und hauptsächlich die Richtung größerer Ofenaggregate einzuschlagen, eine Richtung, die schließlich zu einem durchschlagenden Erfolge führte und in der die Überlegenheit dieser Erhitzungsart erst voll zutage trat, so daß die Anwendungsmöglichkeit für andere metallurgische Zwecke sich allmählich daraus entwickeln konnte. Andere Werke sahen ihr Heil während der Krisenzeiten direkt in der Aufsuchung neuer Verwendungsgebiete für den elektrischen Strom. Im elektrischen Ofen wurden Versuche gemacht, andere Carbide herzustellen und andere Reduktionsprozesse vorzunehmen, und wir können heute sagen, daß wir die Ferrosilicium- und Siliciumdarstellung und die daraus hervorgegangenen nicht unbedeutenden Industrien diesen damaligen Versuchen verdanken. Dabei kannte man in der ersten Zeit die heutige ausgedehnte praktische Anwendbarkeit und Verwertung des Ferrosiliciums gar nicht, sondern der Markt hierfür mußte erst allmählich sich entwickeln und ausdehnen; er erwies sich aber schließlich als wirksames Ventil für die Carbidmarktlage. Neben dem Ferrosilicium tauchen in dieser Zeit auch gewisse Ferrolegierungen als Produkte der elektrischen Erhitzung auf, wie z. B. Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferromolybdän usf., deren Markt, vielleicht mit Ausnahme von Ferrochrom, auch heute noch nicht sehr bedeutend genannt werden darf. In diesem Auftauchen der Ferrolegierungen in der elektrochemischen Arbeitssphäre ist eine wichtige und das Anwendungsgebiet der elektrischen Erhitzung sehr erweiternde Anregung gelegen. Diese Ferrolegierungen stellen bereits Metallprozesse dar, und sie bilden daher, was die Ausarbeitung einer brauchbaren Apparatur und die Behandlung des Produktes anbetrifft, die Vorstufe für die Elektrisierung der gewöhnlichen Metallprozesse. Wenn sich daher zunächst die Tendenz auch nur auf die Darstellung von Spezialsorten im elektrischen Ofen richtete, so wirkte die erste Carbidkrise mit befruchtend auf die Gebiete der elektrischen Qualitätsstahlerzeugung, der elektrischen Zink- und Bleiraffination. Diese Prozesse wiederum sind wohl ein Übergangsstadium für die Realisierung der direkten Darstellung dieser Metalle im elektrischen Ofen aus ihren Erzen.

In diese Zeit der Gründung der Industrien des Ferrosiliciums und der Ferrolegierungen fällt, wohl nicht mit der Carbidkrise kausal zusammenhängend, aber mit ihr zeitig zusammengehend, die technische Umwandlung von Kohlenstoff in Graphit und die Darstellung von Siliciumcarbid oder Carborundum im elektrischen Ofen. Beide Gebiete sind aus den Bestrebungen, neue Körper aufzufinden, hervorgegangen, und sie haben sich seither in bedeutendem Maßstabe entwickelt und sind derzeit fest eingesessene Industrien mit ihren eigenen Absatzgebieten und Anwendungsmöglichkeiten.

Die technisch realisierbare Umwandlung von Kohle in Graphit in der elektrischen Erhitzungszone dokumentiert aufs glänzendste die eigenartige Fähigkeit hoher Temperaturen, morphologische Strukturänderungen der Elemente und Verbindungen durchzuführen. Im Siliciumcarbid dagegen wurde uns ein bisher ganz unbekannter Körper, die chemische Verbindung von Silicium mit Kohlenstoff, zugänglich, der heute sowohl als Ofenbaumaterial wie auch in der Schleiftechnik sehr geschätzt ist.

Abgesehen von diesen neuen Gebieten, deren Erschließung teils direkt mit der Carbidkrise zusammenhing, teils nur zeitlich mit ihr zusammenfiel, hat sie noch eine andere Tendenz gezeitigt, die sich ebenso wichtig und aussichtsvoll erwies wie die eben beschriebenen Bestrebungen. Wir haben gesehen, daß durch die Krise die Fabrikanten gezwungen wurden, ihre Apparate und Verfahren zu verbessern, um billiger Carbid zu erzeugen. Hand in Hand damit ging das Bestreben, das damalige Absatzgebiet, die Acetylenbeleuchtung, auszugestalten und konkurrenzfähiger zu machen. In dieser Beziehung ist in der kurzen Zeit seit der ersten großen Krise ein gewaltiger Aufschwung zu verzeichnen, da sowohl die Lichtqualität wie die Sicherheit der Beleuchtungsapparate den großen Anstrengungen entsprechend sich wesentlich verbessert haben, ganz abgesehen von dem besseren, konkurrenzfähigeren Preisstande durch die Verbilligung der Carbiderzeugung, die trotzdem den Großproduzenten noch eine lohnende Fabrikation gestattet. Diese Bestrebungen nach Verbilligung der Gestehungskosten des Carbids dauern auch heute noch an, und der Preisstand wird durch die im Zuge befindliche Verbesserung der Herstellung noch wesentlich erniedrigt werden, so daß die Ausdehnung des Acetylens als Beleuchtungsmittel, sodann für das in neuerer Zeit aufgetretene autogene Schweißverfahren und zu andern Heizzwecken noch weiter erhebliche Fortschritte machen wird.

Neben dieser Ausgestaltung und Verbesserung des Carbidmarktes zu Beleuchtungs- und Heizzwecken ging die Erforschung neuer Absatzgebiete und zwar für chemische Produkte, und hier ist die Grundlage der Bedeutung der elektrothermischen Industrie für die chemische Großindustrie zu suchen. Es gelang den ausdauernden Versuchen der Chemiker, verschiedene Körper aus Carbid herzustellen, unter denen heute wohl

der Kalkstickstoff in allererster Linie zu nennen ist. Der Kalkstickstoff, eine Verbindung von Calcium mit Kohlenstoff und Stickstoff, gewinnt als Dünger für die Landwirtschaft immer mehr und mehr an Bedeutung, und dies vor allem, seitdem die Verbilligung der Carbiderzeugung eine Tatsache geworden ist, und wenn auch gegenwärtig noch Schwierigkeiten in bezug auf eine allgemeine Einführung und rationelle Anwendung des Kalkstickstoffs für die Landwirtschaft bestehen, so ist doch mit Sicherheit zu erwarten, daß schon die allernächste Zeit diese Industrie in die chemischen Großindustrien einreiht. Die Kalkstickstofffabrikation stützt sich auf die Carbidindustrie als natürliche Basis, von der sie ihren Rohstoff bezieht, und sie hängt daher in wirtschaftlicher Beziehung ebenso von dieser ab, wie diese selbst wieder auf das neue Absatzgebiet als einer erfreulichen Bereicherung ihrer Entwicklungsmöglichkeit angewiesen ist.

Neben dem Kalkstickstoff oder Calciumcyanamid und den daraus dargestellten Derivaten kommt das Carbid bzw. das Acetylen als Grundstoff für verschiedene andere chemische Verbindungen in Betracht, von denen heute die Chlorderivate des Acetylens bereits eine praktische Anwendung gefunden haben. Gerade dieses Gebiet steht aber erst am Anfang seiner Entwicklung, und bedeutende Erfolge sind hier mit Sicherheit in der Zukunft zu erwarten. Man darf nicht vergessen, daß das Acetylen ein chemisch äußerst wirksames Molekül ist, das, zu organischen Synthesen wie geschaffen, wohl das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe wertvoller chemischer Stoffe werden kann, und das seiner Billigkeit halber und in einer außerordentlich bequemen Form überall leicht zugänglich ist. Das Carbid als Ausgangsmaterial für organische Synthesen wird zweifellos noch eine bedeutende Rolle spielen, und zwar für Farbstoffe, Brennstoffe, Nahrungs- und Genußmittel, Lacke und Lösungsmittel usf.

Außerdem ist das Carbid eines der elegantesten wasserentziehenden Mittel, die wir kennen und wird auch durch diese Eigenschaft immer mehr ein Gebrauchskörper und wichtiger Laboratoriumsbehelf, und wenn es dazu noch nicht in größeren Massen technisch verwendet wird, so ist damit nicht gesagt, daß es in Zukunft nicht darin ein großes Anwendungsfeld findet und andere wasserentziehende Mittel verdrängt.

Schon heute sehen wir also die Entwicklung des elektrischen Ofens in alle modernen Großindustrien eingreifen, ausgegangen von der Carbidindustrie, auf welche sie sich stützt und von der auch die anderen Anwendungsgebiete des elektrischen Ofens im großen und ganzen ihre Anregungen und Verbesserungen empfangen haben. Dabei steht derzeit die Sachlage durch die gleichzeitige Verbilligung in der Energiebeschaffung schon so, daß die Carbidindustrie wie ihre Dependenten nicht mehr allein auf die Wasserkraftelektrizität angewiesen ist, sondern entsprechend dem großen Aufschwung und der Reduktion der Gestehungs-

kosten des Carbids kommen auch schon andere Kraftquellen, wie Hochofengase und selbst Dampfkraft in Betracht, d. h. die Industrie schickt sich an, unabhängig von einer bestimmten Energieerzeugungsquelle, also von einem bestimmten Orte, zu werden. Darin liegt die umfassende, sozusagen kosmopolitische Bedeutung der Zukunft dieser Erhitzungsart, die zuerst, angewiesen auf die billigste Kraft, sich innerhalb derselben so weit entwickeln konnte, daß sie schließlich von ihr teilweise unabhängig geworden ist und sich überall dort anzusiedeln vermag, wo überhaupt eine Kraftquelle zur Verfügung steht, wenn diese nur in genügend großem Maßstabe zur Anwendung gelangt und vor allem ein entsprechender Markt für das Produkt vorhanden ist. Gerade dieser Umstand der Unabhängigmachung von einer bestimmten Kraftquelle ist für die Verdrängung der gewöhnlichen Erhitzungsarten durch die elektrische in der Metallurgie der Zukunft von ausschlaggebender Bedeutung, da die an Ort und Stelle groß gewordenen und erbeingesessenen Industrien den Ort nicht zu wechseln brauchen, sondern in dem Maße, wie die elektrische Erhitzung in ihr Gebiet eindringt und durch ihre Spezialeffekte konkurrenzfähige Gestalt annimmt, sich auch der neuen Erhitzungsart ohne weiteres bedienen können.

Ohne engeren Zusammenhang mit dem elektrischen Ofen, wie er sich aus der Carbiderzeugung allmählich entwickelt hat und in andere Gebiete eingedrungen ist, hat in neuester Zeit eine andere elektrische Erhitzungsart, die im Grunde auf demselben thermischen Prinzip beruht, die Gründung einer großen Industrie in die Wege geleitet. Es ist die Erhitzung von Gasen mittels der elektrischen Hochspannungsflamme, die praktisch in erster Linie die Verbrennung von Luft zu Stickoxyd und dessen Überführung in Salpeter bezweckt, also die künstliche Darstellung des Salpeters unter Zuhilfenahme der in unbegrenzten Mengen vorhandenen Luft als Rohstoff. Das Gebiet der Hochspannungsflammenreaktion, d. h. der Gasreaktionen bei höherer Temperatur, ist derzeit in seinen Endkonsequenzen nicht zu überblicken. Ja, man kann heute nicht einmal sagen, welcher Modifikation innerhalb der elektrischen Erhitzungsarten der endliche Sieg zufallen wird; denn es ist nicht zu verkennen, daß der elektrische Ofen mit Niederspannung ebenfalls zu Gasreaktionen sich eignet, und daß er durch seine größere Vervollkommnung in der Apparatur, durch seine Fortschritte in der Anwendung großer Strommengen in einem Aggregat, durch seine Möglichkeit, in die elektrische Erhitzungszone in einfacher Weise auch feste Substanzen zu Kontaktzwecken zu disponieren, für die Großindustrie schließlich bei den Gasreaktionen ein gewisses Feld behaupten wird. Wahrscheinlich werden beide Arten sowohl für Gasreaktionen wie für Schmelzprozesse nebeneinander bestehen und befruchtend aufeinander einwirken, und es ist dabei ganz gleichgültig, welche von beiden schließlich einzelne Gebiete beherrschen wird. Sicher ist, daß die großtechnische Realisierung von Gasreaktionen in der elektrischen Erhitzungszone, sei

dies nun in der Hochspannungsflamme oder in niedergespannten Widerstands- oder Strahlungsöfen, eine weitere Bereicherung und vielleicht die ausschlaggebendste und wirtschaftlich wichtigste Anwendung der Elektrothermie darstellt. In diesen gewaltigen Prozessen werden der Industrie weite, zum Teil noch ganz unbekannte Gebiete erschlossen werden, von denen wir heute, wie schon erwähnt, nur sagen können, daß die dargestellten Produkte im wesentlichen das Resultat endothermer Reaktionen sind, also zusammengesetzte Stoffe, deren Darstellung und Synthese nur bei höheren Temperaturen in einfacher, technisch verwertbarer Weise gelingt und die daher auch nur im elektrischen Ofen eine wirtschaftliche Erzeugungsmöglichkeit besitzen. Dabei ist nicht zu übersehen, daß ähnlich wie die Kälteindustrie uns Körper, die wir sonst nur als Gase kennen, im flüssigen und festen Zustande mit all den neuen Eigenschaften zugänglich gemacht hat, der elektrische Ofen, sei er nun Widerstandsofen oder Hochspannungsflamme, uns Körper, die wir sonst nur als fest oder flüssig kennen, in den gasförmigen Aggregatzustand überführen kann. Da hierbei die Stoffe bei weitem reaktionsfähiger sind, werden wir auch in dieser Form auf neue, wertvolle Reaktionen stoßen. Durch die Verdampfung der Metalle (Metalloide) werden sie uns durch Sublimation als Metallstaub zugänglich, während die Reaktionen ihrer Dämpfe untereinander und mit anderen Körpern, und zwar im gasigen Aggregatzustande unsere Kenntnisse der Elementeigenschaften und Verbindungen bereichern werden. Durch diese neuen Kombinationen mit neuen Eigenschaften werden der Industrie neue Rohstoffe und Behelfe zur Verfügung gestellt und neue Produkte dem Wirtschaftsleben und Weltmarkte zugeführt.

Dazu kommt, daß wir über die Grenzen der im elektrischen Ofen erzielbaren Temperaturen eigentlich nur durch den Prozeß, der darin statt hat, limitiert sind. Die Elektrizität besitzt infolge ihrer Immaterialität gegenüber jeder anderen Erhitzungsart den Vorzug, daß sie von keinem natürlichen Energieverbraucher von vornherein begleitet ist, wie dies bei Kohlenerhitzung durch den Brennstoff selbst und die entstehenden Gase bedingt ist. Wenn kein Energieverbraucher da ist, so ist eine Temperaturgrenze nach oben nicht gut denkbar, sondern es erhitzt sich die elektrische Zone soweit, bis durch eine eingeleitete Reaktion, sei es eine chemische Umsetzung, sei es eine Verdampfung oder mechanische Zerstäubung usw., ein bestimmtes Niveau erreicht wird, das eben durch das Energiegleichgewicht von Zuführung und Verbrauch geregelt ist. Immer wird aber die Temperatur der elektrischen Zone bis zur beginnenden Reaktion oder Verdampfung gesteigert, sei diese nun so hoch sie will, und darin liegt eine Gewähr, daß noch eine Menge heute unbekannter Reaktionen uns durch den elektrischen Ofen erschlossen werden wird. Dabei ist genau so wie bei der Kältetechnik durch Anwendung von Druck oder Vakuum die hohe Temperatur der elektrischen Schmelzzone zu eigen-

artigen Effekten auszunutzen und ihr Anwendungsgebiet dadurch zu erweitern.

Diese Darstellung der Bedeutung elektrischer Erhitzung wäre nicht vollständig zu nennen, wenn man einer heute in bezug auf technische Auswertung noch etwas abstehenden Verwendungsart nicht gedächte. Es ist dies das Gebiet des elektrischen Ofens als Kohlenoxydgenerator. Der elektrische Ofen, insofern er als Reduktionsofen für die Reduzierung von Oxyden dient, entwickelt beinahe chemisch reines Kohlenoxyd. Wenn dieser Körper auch derzeit noch zumeist als Abfallprodukt angesehen wird und unausgenutzt entweicht, so schickt man sich doch in einigen Fällen an, dieses verfügbare Gas für die Ofenprozesse selbst, sei es zur Vorwärmung der Mischung, sei es für sekundäre Prozesse, die den elektrischen Ofenprozeß unterstützen sollen, wirtschaftlich auszunutzen. Aber wenn auch diese Tendenzen zweifellos zum Ziele führen und eine weitere Verbilligung der Produkte und erhöhte Konkurrenzfähigkeit der Industrie bewirken werden, so liegt die Hauptbedeutung des elektrischen Ofens als Kohlenoxydgenerator doch in Zukunft in einer ganz anderen Richtung. Er liefert nämlich ein reines oder doch leicht zu reinigendes Kohlenoxyd. Es enthält nicht wie andere Generatorgase als Verdünnung und Ballast ein großes Quantum Stickstoff, sondern die elektrischen Ofengase bestehen aus 60 bis 90 Proz. Kohlenoxyd und können jedenfalls leicht durch Waschen noch wesentlich höherprozentig gewonnen werden, und das bedeutet nicht mehr und nicht weniger, als daß die elektrischen Gasgeneratoren der chemischen Großindustrie in technischem Maßstabe, also billig und in großen Quantitäten, einen Rohstoff der organischen Synthese allerersten Ranges bieten, der sicher früher oder später sein Feld erobern und behaupten wird, und der die chemische Industrie noch inniger mit der elektrochemischen verbinden muß, als dies schon heute der Fall ist.

Das ist die eine Seite des elektrischen Ofens als Kohlenoxydgenerator, die andere liegt in der thermotechnischen Verwertung des reinen Kohlenoxyds. Wir haben schon erwähnt, daß die Tendenz der Verwertung der Energie des Abfallkohlenoxyds zunächst auf Vorwärmung der Mischung und Unterstützung der Ofenarbeit durch Realisierung von sekundären Erhitzungsprozessen angestrebt wird, wie sie z. B. das Brennen von Kalkstein zu Kalk für den Carbidprozeß bedeutet. Allein wenn auch dies zunächst der Gang des natürlichen Fortschrittes sein muß, so wird sich doch die Thermotechnik erinnern, daß ihr keine anderen Generatorgase von so großer Konzentration des Energieträgers zur Verfügung stehen, und dementsprechend wird auch die Verwertung dieser Gase ihre spezielle Anwendung zur Erzielung hoher Temperaturen finden können.

Zusammenfassend sehen wir also heute von den Industrien der elektrischen Erhitzung die Carbidindustrie auf einer hohen Stufe der

Entwicklung, der Technik ein Hauptbeleuchtungs- und Heizmittel, das Acetylen in beliebig großen Quantitäten und billig zur Verfügung stellen und sich anschicken, durch Erschließung neuer Absatzgebiete für ihr Produkt, sei es für die chemische Industrie der organischen Synthese, sei es für die Düngerfabrikation, sich bedeutend zu erweitern. Daneben greift diese neue Erhitzungsart durch ihre Fortschritte in der Darstellung von Körpern wie Ferrosilicium, Reinsilicium und Ferrochrom in das Gebiet der Metalle hinein und wird dadurch selbst wohl wieder den Anstoß zur Verdrängung der alten Erhitzungsarten aus den Metallprozessen geben, wenn auch heute zunächst nur die Raffination von Metallen wirklich Eingang in die Technik gefunden hat. Weiter sehen wir neue Produkte, wie das Carborundum und neuartige Umwandlungen, wie die Überführung von Kohle in Graphit in technischem Maßstabe auftreten. Sodann sind die elektrischen Öfen mit ihrer hohen Temperatur zur Ausführung endothermer Gasreaktionen berufen, unter denen das neue Gebiet der direkten Stickoxyddarstellung sich anschickt, dem Chilesalpeter und dem sekundär gewonnenen Kalkstickstoff ernstlich Konkurrenz zu machen. Dabei ist die wirtschaftliche Bedeutung weniger in dem Konkurrenzkampfe, der schließlich eintreten wird, gelegen, als vielmehr in der durch diesen Kampf mit Notwendigkeit eintretenden weiteren Befruchtung des Anwendungsgebietes der elektrischen Erhitzung, deren technische Überlegenheit infolge ihrer eigenartigen Effekte schon heute feststeht, und die sich wirtschaftlich einen hervorragenden Platz in den bestehenden Industrien zu sichern wußte, deren endgültige Einführung auf fast allen Gebieten der Thermochemie nur eine Frage der Zeit sein kann. Dieser Aufschwung wird vervollständigt durch die Ausbildung des elektrischen Ofens als technischer Generator von Kohlenoxyd in unbegrenzten Mengen und von hervorragender Reinheit und es ist sicher, daß gerade diese letzte Entwicklungsstufe des elektrischen Reduktionsofens die endgültige Verdrängung der alten Erhitzungsmethoden bewirken wird.

Es läßt sich denken, daß eine so eigenartige Erhitzungsweise, die grundverschieden ist von jeder anderen Wärmeerzeugung, auch eine eigenartige Technik der Handhabung derselben erforderlich machte. Die Entwicklung dieser Technik, die schließlich zur Beherrschung dieses modernen Erhitzungsprinzips führte, ist eben die Entwicklung des elektrischen Ofens, und weil diese bei der Carbiddarstellung als dem einfachsten und ältesten Ofenprozeß heute auch am durchgebildetsten vorhanden ist und von ihm die anderen Prozesse in der Hauptsache ihre Prinzipien entnommen haben, so soll zunächst die Carbiderzeugung eingehend besprochen werden, wobei dann bei Behandlung derselben alle jene Momente speziell hervorzuheben und ausführlich zu erörtern sind, die aus der Eigentümlichkeit der Erhitzungsart hervorgehen und sich aus ihr entwickelt haben.

Die technische Carbiderzeugung.

Der Carbidprozeß und zwar der Calciumcarbidprozeß, als bis heute technisch allein in Betracht kommend, ist das älteste elektrothermische Verfahren. Sein Vorzug liegt hauptsächlich in der Einfachheit des Chemismus und der Glattheit der Reaktion.

Die Reaktion wird dargestellt durch die bekannte chemische Gleichung:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Diese Verbindung von Kalk und Kohle zu Calciumcarbid und Kohlenoxyd stellt einen eindeutigen, nicht ohne weiteres umkehrbaren Vorgang dar, dessen Glattheit noch begünstigt wird durch die restlose Aufzehrung der Rohmaterialien, bei der Reaktion zur Bildung eines einzigen geschmolzenen und eines gasförmigen Produktes. So sind andere Prozesse vielleicht ebenso einfach in ihrem Chemismus; aber sie besitzen trotzdem bedeutend größere technische Schwierigkeiten. Was den Carbidprozeß von allem Anfang an ausgezeichnet und als leichteste Reaktion zum Pionier der technischen Ausgestaltung der elektrischen Erhitzungsart gestempelt hat, ist das Fehlen störender Schlackenflüsse und der damit zusammenhängenden Komplikationen. Die Verunreinigungen des Kalks und der Kohle, insofern sie nicht gewisse Grenzen übersteigen, lösen sich ohne weiteres in dem gebildeten flüssigen Carbid auf und werden mit diesem periodisch aus dem Ofen entfernt. Sie bilden, von Spezialverunreinigungen abgesehen, keine Schädigung des Produktes. Dieses Fehlen von Schlacken hat dem Carbidprozeß die rasche technische Entwicklung gesichert, die er durchgemacht hat, und dieser Vorzug wurde noch dadurch begünstigt, daß das Reaktionsgut in einer außerordentlich angenehmen Form, nämlich dickflüssig, gewonnen wird, eine Form, die es gestattet, das Ofengut abzustechen, und da der Abstich sofort nach Verlassen des Ofens erstarrt, bleibt das Produkt auch in großen Mengen noch sehr leicht manipulationsfähig.

A. *Rohmaterialien der Carbiderzeugung.* Als eigentliche Rohmaterialien für Carbid kommen Kalkstein und Kohle in Betracht, und es hängt natürlich die Glattheit der Darstellung sehr von der Reinheit dieser Materialien ab. Wenn der Prozeß selbst auch nicht sehr empfindlich gegen Verunreinigungen derselben ist, so ist die Güte des Produktes, hauptsächlich aber die Brauchbarkeit des Acetylens zu Beleuchtungszwecken, und diese ist ja in allererster Linie zu berücksichtigen, sehr von der Reinheit der Rohmaterialien abhängig. Es ist also hier der Platz, die Anforderungen, die an dieselben in bezug auf ihre Verunreinigungen gestellt werden müssen, um ein brauchbares Carbid zu erzielen, kurz zu besprechen.

1. Kalkstein. Was die Qualität des Kalksteins in bezug auf Eignung für den Carbidprozeß anbetrifft, so sind zwei Momente scharf voneinander zu unterscheiden:

a) die Eignung zum Brennen zu Kalk, also die Struktur des Kalksteins, und

b) seine natürlichen Verunreinigungen.

Diese letzteren sind wieder in zwei Gruppen zu scheiden; Verunreinigungen, die den elektrothermischen Prozeß stören, und solche, die, ins Carbid gelangend, die Qualität des Acetylens ungünstig beeinflussen.

Für einen rationellen Kalkbrand zu Carbidzwecken eignet sich nur der Kalkstein, der beim Brennen nicht allzusehr zu Pulver zerfällt. Es liegt in der Natur der Sache, daß der gebrannte Kalk oft an örtlich von der Carbiderzeugung getrennten Stellen hergestellt werden muß, und dabei ist ein beim Brennen stark zerfallender Kalkstein einmal an und für sich der Verwitterung und Verschleuderung auf dem Wege zur Verwendungsstelle mehr ausgesetzt, als ein in Stücken gewonnenes Material. Dazu kommt, daß ein weiterer Nachteil des staubigen Kalks im Ofenprozeß selbst begründet ist. Wohl wurden in der ersten Zeit Kalk und Kohle zu Pulver vermahlen und als Pulver gemischt in den Ofen eingeführt. Aber man hat doch bald eingesehen, daß diese Arbeitsweise mit großen Nachteilen verbunden ist, da die Entgasung der Öfen darunter leidet und die Materialverluste ganz erhebliche Dimensionen annehmen. Zum Rauchen des Ofens hinzu kommt nämlich die mechanische Wegschleuderung von Kalk und Kohle durch die Wucht der einen Ausweg suchenden Gase. Man hat daher schon in den ersten Jahren diese Feinmahlung aufgegeben und ist auf etwa nußgroßes Korn übergegangen. Wir werden später sehen, daß die neueren Öfen sogar bis zu Faustgröße und darüber den gebrannten Kalk wie die Kohle zur Anwendung bringen können. Hier handelt es sich ja vorläufig nur darum, festzustellen, daß man beim Brennen von zerfallendem Kalkstein mit erheblichen Verlusten in der Fabrikation zu rechnen hat, Verluste, die bei der Kalkulation eventuell sehr in Betracht kommen. Dementsprechend eignet sich ein dichter Kalkstein besser als kristallinische Sorten. Es ist aber vom bloßen Ansehen nicht immer die Eignung in dieser Hinsicht festzustellen, sondern es sind absolut Brennproben zu machen, und diese müssen in der Kalkofentype ausgeführt werden, die für die Carbidfabrik in Aussicht genommen ist, da ja natürlich der Zerfall mit von dem System des Brennofens abhängt.

Weit schwerer als dieser Kalkzerfall sind aber die Verunreinigungen des Kalksteins ins Gewicht fallend bei der Beurteilung, ob er zur Carbidfabrikation sich eignet oder nicht. In bezug auf den Carbidprozeß als einfachen Schmelzprozeß ist zu sagen, daß die natürlichen Verunreinigungen des gebrannten Kalks 4 bis 5 Proz. nicht übersteigen sollten, da speziell bei einem kontinuierlichen Prozesse dieselben reduziert

und zum großen Teil ins Carbid übergehen und die Qualität desselben natürlich verschlechtern. Die Schmelzung und Reduktion dieser Verunreinigungen verursacht außerdem nutzlose Stromverschwendung. Das allein würde aber die zulässigen Grenzen der Verunreinigungen erheblich erweitern, wenn nicht gewisse Bestandteile derselben auf das Erschmelzen eines guten Carbids selbst störend einwirken würden. Unter diesen letzten sind hauptsächlich MgO und Al_2O_3 sehr gefürchtet. Beide Körper können, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, den Schmelzprozeß überhaupt dadurch hindern, daß sie die Schmelze strengflüssig, also nicht abstechbar machen und störende Schlacken und Krusten im Ofen auftreten lassen, die die Elektroden aus dem Ofen heraustreiben und ein rationelles Arbeiten verhindern. Es sind übrigens Grenzen dieser Verunreinigungen schwer anzugeben, weil die einzelnen Öfen gerade in der Empfindlichkeit gegen dieselben sehr verschieden arbeiten. Man kann aber allgemein sagen, daß mehr als 2 Proz. $MgO + Al_2O_3$ im Kalkstein für ein rationelles Carbidschmelzen nicht enthalten sein sollten.

Weniger gefährlich in bezug auf die Prozeßbeeinflussung ist Kieselsäure, die ja stets mehr oder weniger den Kalkstein als Verunreinigung begleitet. Die Kieselsäure wird natürlich entweder im Carbid als Calciumsilicid verteilt aufgelöst, oder aber sie geht bei überkohlter Mischung in Silicium über, das entweder bei offenem Lichtbogen verdampft, oder aber mit dem immer vorhandenen Eisen zu Ferrosilicium sich verbindet, das sich dann am Boden der Öfen nach einiger Zeit oft in beträchtlicher Menge ansammelt.

Wenn Magnesiumoxyd und Tonerde fehlen, so kann der Gehalt des Kalksteins an Kieselsäure ohne wesentliche Störung des Prozesses 5 bis 6 Proz. betragen.

Der Eisengehalt des Kalksteins ist gewöhnlich sehr gering, so daß er nicht in Betracht kommt. Er führt auch in geringen Mengen nicht zu irgend einer Störung des Prozesses, sondern nur zu entsprechenden Kraftverlusten. Dabei ist immerhin zu berücksichtigen, daß der Eisengehalt zur Bildung von Ferrosilicium führt, welches einerseits dem Ofenbestande gefährlich werden kann, andererseits durch das Auftauchen im Produkte als größere oder kleinere Ferrosiliciumkörner und Einschlüsse beim Granulieren des Carbids die Apparate durch Abnutzung und Bruch sehr schädigt und sodann, hauptsächlich in der Handelsware auftretend. zu erheblichen Beanstandungen führt. Ja es ist sogar der aufgetauchte Vorwurf nicht ganz von der Hand zu weisen, daß diese kleinen Ferrosiliciumkörner in der Handelsware mit die Veranlassung zu Explosionszündungen geben.

Ebenso wichtig bei Beurteilung des Kalksteins zur Eignung für die Carbidindustrie sind aber die Verunreinigungen, die die Qualität des Beleuchtungsacetylens schädigen, und hier ist in allererster Linie der Phosphor zu nennen. Wie man aus den Normen des deutschen Acetylenvereins ersehen kann, darf der Phosphorwasserstoff des Ace-

tylens 0,04 Proz. nicht übersteigen, weil ein größerer Gehalt trotz der heute ausgezeichnet funktionierenden Reinigungsmassen die Gefahr von Selbstentzündungen erheblich erhöht. Der Phosphorwasserstoffgehalt des Acetylens rührt nun unzweifelhaft nur aus dem Phosphor der Rohmaterialien und in allererster Linie aus dem Phosphor des Kalksteins her. Er ist in demselben in Form von Phosphaten, die als Überbleibsel und Petrifikation pflanzlicher und tierischer Stoffe angesprochen werden müssen, oft in bedeutenden Mengen vorhanden, und diese Phosphate werden im elektrischen Ofen zu Phosphiden reduziert, die eben bei der Acetylenentwicklung Phosphorwasserstoff geben. Gerade die Bedeutung der Phosphorfrage ist im Anfang der jungen Industrie viel zu wenig bekannt gewesen, und die zahlreich auftretenden Explosionen haben die Ausbreitung dieser Beleuchtungsart, also die Ausbreitung der Industrie, stark gehemmt und sind damit eine Hauptursache für die Schärfe der Krise geworden; jedenfalls wäre diese wohl weit weniger fühlbar gewesen, wenn die Rohmaterialien in dieser Hinsicht dem heutigen Stande entsprechend untersucht und ausgewählt worden wären. Dabei gewinnt der Phosphorgehalt des Kalksteins noch dadurch wesentlich an Bedeutung gegenüber demjenigen der Kohle, weil er fast vollständig ins Carbid übergeht und im Ofenprozeß nicht etwa durch Verdampfen zu entfernen ist. Im allgemeinen sollte daher ein Kalkstein, der über 0,006 Proz. Phosphor enthält, nicht zur Carbidfabrikation für Beleuchtungszwecke herangezogen werden. Eine sichere Beurteilung, ob ein Stein sich eignet oder nicht, liegt neben der genauen chemischen Analyse in der dazu gehörenden geologischen Begutachtung der Steinlager, da nur diese festzustellen vermag, ob auch dauernd auf ein gutes und gleichmäßiges Vorkommen zu rechnen ist.

Weniger wichtig, weil seltener und in geringen Mengen im Kalkstein vorkommend, ist Arsen. Es ist aber auch hier über das Arsen in bezug auf Gefährlichkeit des Arsenwasserstoffs zu Selbstzündungen vielleicht dasselbe zu sagen, wie über den Phosphor.

Neben diesen gefährlichen Substanzen ist dann noch der Schwefel als ein zwar unangenehmer, wenn auch nicht gefährlicher Begleiter des Acetylens anzuführen. Der Schwefel kommt im Kalkstein in Form von Sulfaten vor. Diese werden im elektrischen Ofen zu Sulfiden reduziert, die dann einen Schwefelgehalt des Acetylens bedingen können, der, verbrannt, den Gasen die unangenehme schweflige Säure als Begleiter mitgibt. Diese schweflige Säure kann durch ihre chemische Agressivität Apparate und Brenner angreifen. Es ist aber hier darauf hinzuweisen, daß zunächst einmal der bei der Acetylenentwicklung sich bildende Kalkschlamm an und für sich ein Binder von Schwefelwasserstoff ist und daß die Reinigungsmassen heute so weit vervollkommnet sind, daß dieser Körper als nicht ins Gewicht fallend bezeichnet werden darf. Sein Vorkommen ist auch bei der Kohle weit wichtiger als beim Kalkstein, wo der Schwefelgehalt so erheblich sein kann, daß dann allerdings

die schweflige Säure störend wirkt und eine solche Kohlensorte von der Verwendung auszuschließen ist.

2. Kohle. Das andere Rohmaterial der Carbidfabrikation ist die Reduktionskohle, und hier können wir sagen, daß, in bezug auf Eignung, folgende Kohlen in Betracht kommen:

1. Holzkohle,
2. Anthrazit,
3. Koks.

Alle drei Kohlensorten stehen auch tatsächlich im praktischen Betriebe in Verwendung. Was die Qualität anbetrifft, so ist sofort klar, daß die Güte der Holzkohle ihr von vornherein den Vorzug sowohl für die Glattheit des Prozesses wie für die Güte des Produktes gibt. Doch steht dieser Reduktionsstoff wohl nur in einzelnen ganz günstig gelegenen Gegenden der Industrie billig und in genügend großen Quantitäten zur Verfügung. Die Holzkohle besitzt gegenüber den anderen Kohlensorten zwei Vorzüge: sie ist aschenarm, gibt also wenig Verunreinigungen in den Schmelzprozeß und ins Produkt, und sie ist voluminös, d. h. sie liefert eine lockere, gut entgasende Mischung, wobei dann für den Prozeß selbst hinzukommt, daß sie den am leichtesten reagierenden Kohlenstoff besitzt. Dazu gesellt sich noch eine weitere Eigenschaft, die den Ofenbetrieb außerordentlich begünstigt: es ist die geringe elektrische Leitfähigkeit der Holzkohle, die sie hauptsächlich von Koks unterscheidet. Auf diese Eigenschaften und Unterschiede sind die günstigeren Fabrikationsresultate, die größere Glattheit der Schmelzung beim Holzkohlenbetrieb zurückzuführen. Sie geben der Holzkohle speziell für die Anwendung bei anderen schwierigeren Schmelzprozessen einen bedeutenden Vorsprung; auch dort liefert sie in bezug auf Qualität der Produkte entschieden eine bessere Ware.

Diesen Vorteilen gegenüber stehen als Nachteile der hohe Preis, der starke Verbrauch infolge des leichten Ausbrennens im Ofen bei Luftzutritt, die große Raumbeanspruchung der Lager und die Feuersgefahr.

Der Anthrazit ist ein Material, das den Kohlenstoff im Gegensatz zur Holzkohle in dichtester Form enthält. Er eignet sich bei größeren Öfen in vorzüglicher Weise zur Carbidbildung, während er bei kleinen infolge der geringen Kraft ein für den Schmelzprozeß nur sehr schwer zu verdauendes Material darstellt. Er besitzt dem Koks gegenüber den Vorteil eines geringen Aschengehaltes, was wiederum seine Verwendbarkeit für den Betrieb und das Produkt unterstützt. Es gibt heute Anthrazite mit 4 bis 5 Proz. Aschengehalt in Menge, die alle, insofern die Verunreinigungen an Phosphor, Arsen und Schwefel nicht die zulässige Grenze übersteigen, verwendbar für den Carbidprozeß sind.

Der Koks ist dasjenige Material, welches am aschenreichsten ist und bei seiner großen elektrischen Leitfähigkeit gewisse Schwierigkeiten für den Carbidbetrieb involviert. Er ist trotzdem in ausgedehntem Maßstabe in dieser Fabrikation in Verwendung, weil er eben meist überall

relativ leicht in genügender Menge erhältlich ist. Sein Hauptnachteil besteht in seinem großen Aschengehalt. Diese Asche enthält zwar keine sehr gefährlichen Bestandteile; aber sie wirkt durch ihre Menge störend auf den Prozeß. Es sollte im allgemeinen kein Koks, der über 8 Proz. Asche enthält, in der Carbidfabrikation verwendet werden, da sowohl Prozeß wie hauptsächlich Ofenausbeute stark darunter leiden. Aber auch hier sind diese Aschengrenzen nur im Zusammenhang mit den entsprechenden Verunreinigungen des Kalks festzulegen, und es ist Sache des Betriebsleiters, seine an Ort und Stelle zur Verfügung stehenden Rohmaterialien so zu gattieren, daß Ofenprozeßstörungen nach Möglichkeit eliminiert bleiben und das Produkt immer noch den Anforderungen an ein gutes Carbid genügt.

In bezug auf Phosphor- und Schwefelgehalt der Kohle ist dasselbe zu sagen wie beim Kalkstein, nur sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Toleranz dieser Verunreinigungen deshalb eine etwas größere ist, weil diese Körper zum Teil durch den Prozeß verdampft werden, also nicht vollständig ins Produkt gelangen. Im allgemeinen ist eine Kohle mit 0,01 bis 0,02 Proz. Phosphor noch zulässig. Dabei ist aber natürlich immer Rücksicht zu nehmen auf den Phosphorgehalt des Kalksteins, der zur Verwendung kommt. Hat der Kalkstein viel Phosphor, so muß die Kohle entsprechend weniger haben. Dasselbe gilt natürlich auch für den Aschengehalt und die übrigen Verunreinigungen. So ist z. B. ein 7 bis 8 Proz. aschenhaltiger Anthrazit mit einem 99 proz. Kalkstein noch gut zur Carbidfabrikation zu verwenden.

Es erübrigt nun noch, kurz zu erwähnen, in welcher Form diese Rohmaterialien für den Prozeß zur Anwendung gelangen. Im Anfang hat man einen Vorzug darin gesehen, die Rohstoffe, und zwar sowohl Kalk wie Kohle, zu Pulver vermahlen, zu mischen. Man ist dabei von dem Gedanken geleitet worden, daß eine möglichst innige Mischung ein Haupterfordernis für die Glattheit der Reaktion ist, und es haben wohl erst größere Ofenaggregate, also höhere Belastungen, mit dieser Methode gründlich aufgeräumt. Die Zerkleinerung der Materialien an und für sich bedeutet natürlich eine erhebliche Belastung des Betriebes. Dazu kommt die beinahe unerträgliche Staubplage und die großen Materialverluste, die die Anwendung feiner Mischung verursacht, ganz abgesehen davon, daß die Entgasung der Öfen schlecht ist und dieselben infolgedessen sehr unruhig gehen. Es ist aber zu betonen, daß tatsächlich bei den ursprünglich sehr kleinen Belastungen der Öfen eine grobe Mischung sich zur rationellen Erzeugung von Carbid nicht eignete. Heute ist fast ausnahmsweise nur noch eine grobkörnige Mischung in Verwendung, und die ganz großen Öfen haben sogar überhaupt jegliche Brechung der Rohmaterialien unter Faustgröße aus ihrem Betriebe eliminiert, was bei ausgezeichneter Entgasung des Ofens, immerhin eine gewisse Mindestbelastung erfordert. Sei nun aber das Korn wie es wolle, ob klein oder groß, so verlangt ein glatter Betrieb, daß die

Durchmischung von Kalk und Kohle in dem für den Prozeß nötigen Verhältnis eine gute sei. Wohl sind in dieser Beziehung die neueren großen Öfen ebenfalls unempfindlicher gegen Entmischungserscheinungen, weil ihr Umsatz sehr großer Materialmassen in der Zeiteinheit eine Entmischung nicht so fühlbar macht. Es muß aber doch daran festgehalten werden, daß die Rohmaterialien auch bei den größten Aggregaten gemischt zur Anwendung kommen und nicht etwa alternierend Kalk und Kohle dem Ofenprozeß zugeführt wird.

Elektroden. Außer Kalk und Kohle kommen, wohl nicht als Großmaterial der Carbidfabrikation, aber doch in ansehnlichen Quantitäten, noch die Elektroden in Betracht. Es hat sich für den Bedarf der elektrothermischen Industrie eine eigene Elektrodenfabrikation entwickelt, die ebenfalls sehr bedeutende Dimensionen angenommen hat. Durch Lieferung eines ausgezeichneten Materials, welches auch nur durch langjährige Erfahrung und allmähliche Verbesserungen zu erhalten war, ist sie der Carbidindustrie eine wesentliche Stütze geworden und hat zur Verbilligung des Fabrikates mit beigetragen. Ohne auf das Wesen der Elektrodenherstellung einzugehen, da das hier zu weit führen würde, kann man heute sagen, daß die meisten Fabriken eine gleichmäßige und gute Qualität liefern. Es sind, wenn wir von den reinen Graphitelektroden, wie sie zeitweilig in Amerika in Verwendung standen, absehen, hauptsächlich zwei Typen von Kohlenelektroden zu unterscheiden: harte und weiche. Beide haben ihre Vorzüge und Nachteile. Die einzelnen Werke haben sich an eine bestimmte Sorte gewöhnt und glauben meist, mit anderen nicht arbeiten zu können. Die weichen Elektroden zeichnen sich aus durch leichte Bearbeitungsfähigkeit und durch wenig Bruch; sie brechen im Ofen nicht leicht, dagegen werden sie von Luft und vom Prozeß rascher aufgezehrt als harte. Diese letzteren sind schwer zu bearbeiten, brechen leichter beim Manipulieren im Ofen, dagegen werden sie vom Ofenprozeß und von der Luft langsamer angegriffen. Je nach dem Vorzug, den man einer dieser Eigenschaften gibt, wird man sich für die eine oder andere Elektrodenmarke entschließen; dabei gibt es natürlich innerhalb derselben noch Abstufungen, die diese für Spezialzwecke ganz besonders geeignet machen. Weiter sind auch das Ofensystem und vor allem die Spannung nicht ohne Einfluß auf die Wahl und Eignung einer bestimmten Qualität. Es lassen sich aber, wie gesagt, spezielle Normen für ihre Verwendung nicht aufstellen, da neben den mannigfachen Erfordernissen von Ofensystem, Stromart, Spannung usf. auch die Sympathie der Betriebsleiter für das eine oder andere Material eine große Rolle spielt, und wenn das auch rein technisch übersehen werden kann, so ist doch in der Praxis damit zu rechnen.

Nachdem wir die Eignung der Rohstoffe des Carbidbetriebes in großen Zügen kennen gelernt haben, gehen wir über zur Darstellung der Entwicklung dieser Industrie, wobei neben den Apparaten successive auch die Anforderungen an Stromdisposition, Stromart, Stromdichte und

Spannung zur Sprache kommen sollen, Erfordernisse, die sich nicht in ein bestimmtes Schema einzwängen lassen, sondern die nur im Zusammenhange mit den betreffenden Verfahren und Apparaten ihr Verständnis finden. Dabei folgen wir ebenfalls mehr der historischen Entwicklung dieser Fabrikation, da viele Erscheinungen in diesem Zusammenhange besser zu verstehen sind.

B. *Die Betriebsarten und ihre Apparate.* Im allgemeinen kann man zwei voneinander scharf getrennte Gruppen von Betriebsarten der Carbiderzeugung unterscheiden: einen diskontinuierlichen und einen kontinuierlichen Ofenprozeß. Die erstere Art ist die ursprüngliche Form der Fabrikation gewesen und ist unter dem Namen Blockbetrieb bekannt. Die zweite Art, heute fast ausschließlich in Anwendung, ist charakterisiert durch ein kontinuierliches Arbeiten und wird allgemein als Abstichbetrieb bezeichnet. Neben diesen scharf getrennten Gruppen sind aber auch gewisse Fabrikationsarten als Übergänge von einer zur anderen anzusehen, d. h. es gibt Betriebe, die nur auf kurze Zeit kontinuierlich arbeiten, um dann unterbrochen zu werden, worauf nach Aushebung des Blocks neuerdings auf kontinuierlichen Prozeß übergegangen wird usf.

Blockbetrieb.

Alle Prozesse der elektrothermischen Industrie, deren Durcharbeitung mit Schwierigkeiten zu kämpfen hat, fangen gewöhnlich mit einer diskontinuierlichen Arbeitsweise an, und auch beim Carbid kam eine solche, der Blockbetrieb, in der ersten Zeit in Anwendung. Die Öfen wurden so betrieben, daß in ihnen eine gewisse Schmelzgutsmenge gargeschmolzen, worauf sie abgestellt wurden. Hierauf wurde das Ofengut als erstarrter Block herausgenommen, wozu der Ofen eventuell sogar weggefahren werden mußte. Den gebildeten Block deponierte man in einem Kühlraume, wo er nach Erkalten des Kerns zerschlagen und die Fertigware von Hand ausgesucht wurde. Mit dieser Arbeitsweise hatte man alle Schwierigkeiten des Abstechens, der Ofenreparaturen, der Stromstörungen und Kraftvariationen zunächst einmal beiseite geschoben. Dieser Blockbetrieb, der den Namen vom Carbidblock hat, der in dem Ofen erschmolzen wird, ist charakteristisch für die Anfangsstufe der Industrie. Man nahm die Verteuerung der Arbeitsweise, die Materialverschleuderung, die unrationelle Wärmeausnutzung und die schwierige, mit großen Verlusten verbundene Ausschälung des reinen Carbids aus dem Block in Kauf, um die Apparat- und Abstichschwierigkeiten eines kontinuierlichen Prozesses zu umgehen. Der Blockbetrieb gestattete eben anfangs eine technische Arbeit, während das Abstichverfahren erst entwickelt werden mußte.

Er bediente sich als Apparat, kurz charakterisiert, eines auf einem Wagengestell aufmontierten, gewöhnlich kastenförmigen Tiegels, dessen

Hauptschwierigkeit in der Anbringung einer leicht lösbaren und doch guten unteren Stromanklemmung bestand. Dieser fahrbare elektrische Ofen aus Wagengestell und aufgesetztem Tiegeltopf war in zahlreichen Variationen und Konstruktionen in den verschiedenen Werken in Betrieb, ohne daß aber auch nur eine bemerkenswerte Idee, die einer bestimmten Tiegelart wesentliche Vorzüge vor anderen gab, dabei auftauchte. Wohl schlummerten in einzelnen Vorschlägen brauchbare Gedanken, hauptsächlich mit Bezug auf den Wärmeschutz und die Beseitigung der Rauchplage, aber sie erwiesen sich häufig für den speziellen Blockbetrieb als unpraktisch und daher unbrauchbar, während sie dann erst in einer viel späteren Entwicklung der Industrie bei Anwendung größerer Kraftmengen, wo Ofenhitze und Rauchplage stärker hervortraten, am Platze waren und sich praktisch bewährten.

Der Betrieb eines Blockofens gestaltet sich, kurz skizziert, in folgender Weise: Mehrere Öfen sind in Serie oder hintereinander geschaltet. Von oben hängt frei eine auf und ab bewegliche, also regulierbare Elektrode in jeden einzelnen Blockofen hinein und erhält durch Herunterlassen bis auf die Kohle des Bodens Stromschluß. Durch Einregulierung einer bestimmten Stromstärke und Spannung wird der Lichtbogen in Tätigkeit gesetzt, und der Ofen ist in Gang. Hierauf wird sofort mit der Carbidmischung, Kalk und Kohle, schaufelweise beschickt, und zwar in der Weise, daß der Arbeiter den Lichtbogen dort, wo er frei, also ohne Material brennt, mit der Mischung zudeckt. Diese Manipulation, welche eine ganz primitive Chargierung darstellt, die sich aber bis in die neueste Zeit auch bei den großen Abstichöfen noch erhalten hat, nennt man das Decken des Ofens. Nachdem gedeckt ist, läßt man wieder eine Zeitlang garschmelzen, bis der Lichtbogen unter starkem Ofendampfen neuerdings sichtbar wird, worauf wieder Material zugeführt wird. Diese Beschickungsweise, die natürlich ganz willkürlich ist und dem guten Willen des Arbeiters überlassen bleiben muß, setzt man so lange fort, bis der ganze Tiegel samt eisernem Trichteraufsatz voll Material ist, so daß dieses bereits beginnt, die Trichterkante zu übersteigen. In diesem Moment ist die Blockarbeit beendigt, die Öfen werden ausgeschaltet, ausgefahren und durch neue Tiegel ersetzt, die wieder in gleicher Weise in Betrieb genommen und chargiert werden. In dem Tiegelofen hat sich durch die successive Chargierung und Arbeit des Stromes folgender Vorgang abgespielt: Zwischen Boden und Elektrode entsteht gleich zu Anfang unter dem Einfluß des Lichtbogens und der ersten Mischung etwas geschmolzenes Produkt, das bei der herrschenden hohen Temperatur stromleitend ist. Auf der Eigenschaft der Stromleitungsfähigkeit heißen Carbids ist diese Arbeitsweise begründet; das stark erhitzte Produkt, halb flüssig, bildet sofort einen guten Kontakt mit dem Ofenboden, so daß der Lichtbogen nunmehr zwischen Elektrode und gebildetem Carbid übergeht. Der weitere Prozeß geht nun so vor sich, daß die am Boden des Tiegels auftretende

Carbidschicht durch neu hinzukommendes Produkt immer dicker und dicker wird, während die Elektrode demgemäß durch Regulieren immer mehr und mehr (bei Beibehaltung von Spannung und Stromstärke) aus dem Tiegel heraussteigt, d. h. das elektrisch leitende Schmelzgut wächst im Tiegel an, und der Prozeß wird dann unterbrochen, wenn Mischung und Schmelzgut den oberen Tiegelrand erreicht haben. Dabei ist weiter wichtig, daß das Carbid die Eigenschaft besitzt, eine sehr geringe Wärmekapazität zu haben, also außerordentlich rasch bei Wärmeentzug oberflächlich abzukühlen und zu erstarren. So kommt es, daß nicht etwa der Tiegelinhalt vom Boden bis zur Elektrode flüssig bleibt, sondern die tiefer im Reaktionsherde gelegenen Massen erstarren, wenn die Elektrode sich weiter von ihnen entfernt; dieses Erstarren nennt man Blockbildung. In dem Block befindet sich dann immer ein flüssiger Kern, der am Schluß des Prozesses ziemlich groß ist, aber nach Unterbrechung der Stromzufuhr langsam von der äußeren Rinde her erstarrt. Dieses Erstarren erfolgt sehr allmählich und braucht, trotzdem der Blockdurchmesser nur etwa 70 bis 80 cm beträgt, sechs bis acht Stunden. Es ist das auf eine andere Eigenschaft des Carbids zurückzuführen, seine geringe Wärmeleitfähigkeit, die zusammen mit der kleinen Wärmekapazität, die eigentümliche Art der Behandlung bedingt. Diese Eigenschaften fallen dann hauptsächlich für die technischen Behelfe zur rationellen Bewältigung des kontinuierlichen Betriebes schwer ins Gewicht. Der fertige Block wird samt Tiegel (in seltenen Fällen auch ohne denselben) in den Kühlraum gefahren, wo der Tiegelaufsatz und der obere Rahmen des Ofens abgehoben wird. Von der rohen Mischung entschält und nur noch von einer halbgaren, gesinterten und teilweise geschmolzenen Masse eingehüllt, wird er dort nach zwei bis drei Stunden Stehen, mit Stemmeisen aus dem Tiegelofen gehoben und mit einem Kran oder Wagen an eine bestimmte Stelle des Kühlraumes deponiert. Es ist charakteristisch, daß der ganze Block in der relativ kurzen Zeit so weit abgekühlt ist, daß diese Manipulationen ohne Gefahr des Berstens der Rinde ausgeführt werden können, und weiter ist darauf aufmerksam zu machen, daß er sich leicht vom Kohlenboden lostrennt, was darauf zurückzuführen ist, daß das dort angesammelte, zuerst flüssige Carbid beim Erstarren sich glatt von der Bodenelektrode abhebt, ohne mit dieser zusammenzufrieren. Dieses Loslösen des Blockes begegnet nur dann Schwierigkeiten, wenn der Kohlenboden nicht gut ausgefugt ist, d. h. wenn die Fugen sich erweitern durch Ausbrennen oder durch die Manipulation des Blockaushebens. In diesem Stadium wird natürlich hin und wieder mit dem Block auch ein Teil des Ofenbodens mitgerissen, und der Tiegel ist dann sofort aus dem Betriebe zu ziehen.

Zum vollständigen Auskühlen braucht der Block nach Entfernung aus dem Tiegel noch etwa 12 bis 24 Stunden, worauf er äußerlich von Krusten und Materialeinschlüssen gereinigt und zerschlagen wird. Das gare Carbid, das man an seiner kristallinen Struktur und Farbe auf

den ersten Blick als solches erkennt, wird von Hand aussortiert, worauf die gute Ware zum Brechen kommt, während der Abfall, meist Rohmaterial, Kalk und Kohle, sowie halbgar geschmolzene Mischung, separat gebrochen und der neuen Rohcarbidmischung beigegeben wird.

An dieser Arbeit fallen von vornherein folgende Nachteile auf:

1. Große Materialverschleuderung,
2. unökonomische Wärmeausnutzung,
3. umständliche Manipulation.

Die große Materialverschleuderung ist durch verschiedene Momente bedingt. Zunächst dampfen die Blocköfen ganz beträchtlich, und zwar ist das nicht etwa allein auf eine nachlässige Bedienung der Öfen durch die Deckarbeiter zurückzuführen, sondern, wenn in einem Blockofen gares und hochlitriges Carbid erzielt werden soll, muß er eben zeitweilig dampfen. Das Dampfen des Ofens erfolgt zum großen Teil auf Kosten der Kalkrate, d. h. es wird Kalk aus Mischung und Produkt in die Luft verdampft, was nicht nur einen beträchtlichen Wärmeverlust bedeutet, sondern die ganze Apparatur infolge der Hitze stark beansprucht und auch für die Ofenarbeiter eine sehr große Belästigung bildet. Was die Hitzebeanspruchung anbetrifft, so fällt ihr Maximum zeitlich mit dem maximalen Dampfen zusammen, weil natürlich bei offenem Lichtbogen auch die Verdampfung der Massen freies Feld hat und gleichzeitig die strahlende Wärme die Temperatur daselbst so steigert, daß tatsächlich die Apparaturteile, speziell die Stromzuführung, sehr darunter leiden müssen und der Betrieb für die Ofenleute in den Sommermonaten zum Teil unleidlich wird. Eine weitere Ursache der großen Materialverluste liegt in der primitiven Art der Chargierung und der Auswechslung der Tiegel. Zunächst ist mit dem schaufelweisen Materialeinwurf von einem tiefer gelegenen Podium, also von unten herauf in den Tiegel hinein, der Nachteil des Abfallens von Material von der Tiegelkante verbunden. Wenn der Arbeiter ungeschickt chargiert, so fällt eben ein Teil der Mischung nicht in den Ofen, sondern neben den Tiegel auf den Boden und speziell beim Schluß des Blockprozesses rutschen bedeutende Mengen heraus. Da die Kohlenteile der Mischung hierbei meist schon glühend sind, so brennt ein Teil dieser abfallenden Mischung aus. Die Materialverschleuderung am Ofen ist also mit Verlusten an Reduktionskohle verbunden, während der Kalk, wenn er nicht sofort in den Tiegel zurückkommt und dem Prozeß wieder zugeführt wird, an der Luft verwittert, also zerfällt, was neben dem Materialverlust eine weitere Staubquelle im Ofenraume bedeutet. Weitaus die größte Verschleuderung an Material liegt aber in dem Ausheben und Putzen des Blockes. Es ist klar, daß bei der Arbeitsweise der Blockbildung das gare Carbid manchmal kaum die Hälfte des in den Tiegel hineingeworfenen Mischungsgutes repräsentiert, während der andere Teil halbgare oder unverbrauchte Mischung darstellt. Beim Ausheben des Blocks brennt nun zunächst die Kohle derselben zum

großen Teil aus, während der Kalk Verwitterungseinflüssen ausgesetzt ist. Diese unverbrauchte, zum Teil ausgebrannte Mischung wird natürlich möglichst sofort wieder in den Ofenprozeß zurückgeführt; die Verluste, die sie aber bei der Manipulation immer erleiden muß, sind doch recht beträchtliche. Das Putzen des Blocks, das Zerschlagen und Aussortieren der Ware bedingt dann neue Verlustquellen, die die eben besprochenen noch übersteigen. Der Abfall, der dabei entsteht, kommt meist ebenfalls, nachdem er vorher einen Schlackenbrecher passiert hat, in den Betrieb zurück. Diese halbgare Masse darf aber nicht in infinitum dem Ofen zugeführt werden. Infolge eines Saigerprozesses nämlich sammeln sich gerade in dieser Randkruste des Blocks Unreinigkeiten des Materials an, und diese Anreicherung ist um so größer, je öfter die Verunreinigungen wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Daher haben die meisten Werke turnusmäßig diese Schlacken, die schon vom bloßen Ansehen als minderwertig erkannt werden, aussortiert und die schlechten Partien auf die Halde geworfen. In diesen Schlacken sind allerdings meist noch große Mengen brauchbarer Bestandteile enthalten, deren Aussuchung zum Teil unmöglich, zum Teil aber zu kostspielig ist. Die ganze unrationelle Art des Blockbetriebes in bezug auf ökonomische Materialausnutzung wird am besten durch die Rohmaterialverbrauchsziffern illustriert.

Verbrauch pro Tonne Carbid, verpackt:

	Koks	800	bis	1050 kg
oder	Anthrazit	800	„	1050 „
„	Holzkohle	1200	„	1500 „
	Kalk	1080	„	1200 „
	Elektroden	40	„	70 „

Aus diesen Rohmaterialverbrauchsziffern ergibt sich zur Evidenz die unverhältnismäßig hohe Kohlenrate im Vergleich zu der für den Carbidbildungsprozeß theoretisch nötigen Menge, und das ist eben hauptsächlich auf das Ausbrennen der Kohle an der Luft im Tiegel, sowie auf Verluste bei der Blockaushebung und Reinigung zurückzuführen. Wir werden aus den Ziffern des kontinuierlichen Betriebes den bedeutenden Unterschied der Arbeitsweise in bezug auf Materialverbrauch genau ersehen.

Ein noch größerer Nachteil des Blockbetriebes besteht in der unökonomischen Energieausnutzung. Es ist einleuchtend, daß der intermittierende Betrieb, bei dem meist der ganze Ofen samt totem Material zum Auskühlen kommt und dann wieder frisch durch den elektrischen Strom angeheizt wird, mit großen Wärmeverlusten, also unökonomischer Stromverwertung, arbeiten muß. Die Verluste sind aber nicht nur auf das Anheizen des Ofenmassivs beschränkt, sondern auch zum großen Teil dadurch bedingt, daß um das gebildete Carbid herum eine starke Kruste halbgaren Materials, das natürlich schon ziemlich viel Carbid enthält, vollständig ausgekühlt und als kalter Einsatz wieder in den Ofen zurück-

kehrt, während ein anderer Teil sogar direkt auf die Halde geworfen werden muß. Die Ausbeuten an verpacktem Carbid beim Blockbetriebe sind denn auch im Vergleich zu den heutigen Resultaten des kontinuierlichen Verfahrens als außerordentlich gering zu bezeichnen. Sie variieren in den besten Zeiten zwischen 3,5 und 4,2 kg pro KWT.

Diese geringen Ausbeuten sind beim Blockbetriebe nicht allein auf das unrationelle Arbeiten des Ofens zurückzuführen, sondern auch durch die aus der ganzen Anlage sich ergebenden großen Stromwege und ungünstigen Kraftdispositionen bedingt. Die weit verzweigten Leitungen verursachen einen großen Spannungsabfall und die ausrückbaren Kontakte der unteren Stromzuführung, die den Strom vom Ofenboden abnehmen, sind schwer rein zu halten und infolgedessen auch verlustbringend. Dazu kommt, daß der Blockbetrieb durch Ofendampfen und strahlende Wärme des Lichtbogens die Stromzuführung außerordentlich in Anspruch nimmt und erhitzt, was wiederum größere Spannungsverluste ergibt. Das Umschalten, alle drei bis vier Stunden auf andere Tiegel, bedingt ebenfalls Stromverluste und Schwankungen in den Generatoren.

Ein weiterer Nachteil des Blockbetriebes ist die große Zahl von Arbeitskräften. Man kann ruhig behaupten, daß diese Fabrikationsweise ungefähr die doppelte Zahl Arbeiter erfordert wie der kontinuierliche Betrieb. Das Regulieren und Einschalten jedes einzelnen Tiegels, das Ausrangieren der Öfen beim Wechseln, sowie dann hauptsächlich die große und umständliche Putzarbeit des Produktes und das Aussortieren der Handelsware erfordert sehr viele Arbeitskräfte, die eben bei einem kontinuierlichen Betriebe, bei dem die Putzarbeit fast ganz in Wegfall kommt, von vornherein weit geringer sind.

Dagegen kann man die Reparaturen der Öfen selbst als nicht sehr schwer ins Gewicht fallend bezeichnen. Die Konstruktion der Tiegel, wenn man von der Auskuppelvorrichtung der unteren Stromanklemmung absieht, ist äußerst einfach. Der Ofenkörper ist keinem großen Verschleiß unterworfen. In der Regel war der Tiegel ein genieteter Eisenkasten, in welchem eingebettet ein ausgehöhlter Kohlenblock sich befand. Dieser Kohlenblock bestand aus Elektroden, die in rechteckigen Profilen dicht aneinander gereiht und mit einem gut leitenden Teergraphitmörtel ausgefugt waren. Der Verschleiß des Tiegels beschränkte sich nun bei der Arbeit im wesentlichen auf eine allmähliche Aufzehrung dieses Kohlenbodens. Die Abnutzung ging natürlich von der Mitte aus, da, wo jeweils der elektrische Stromschluß im Tiegel erfolgt. Der Kohlenboden wurde durch die Stromarbeit und durch Ausbrennen an der Luft abgenutzt, und mußte daher regelmäßig alle ein bis zwei Monate ausgebessert oder ersetzt werden. Zu diesem Zwecke gehörte zu jeder Carbidfabrik eine Tiegelreparaturwerkstätte, in der die ausrangierten Tiegel wieder in Stand gesetzt wurden und wenn auch diese Reparaturen soweit nicht sehr kostspielig waren, so erforderte doch der Blockbetrieb seiner ganzen Arbeitsweise nach eine große Tiegelreserve, die natürlich

die Anlagekosten erheblich erhöhte. Dazu kamen noch die Reparaturen an den auf den Tiegel aufgesetzten schmiedeeisernen Rahmen. Diese Kästen waren aus 5 bis 10 mm Blech entweder mit Ziegelfutter oder auch ohne jeden direkten Schutz gegen die glühende Mischung hergestellt; sie wurden auf den Schacht des Tiegelofens aufgesetzt und markierten die obere Schachtabgrenzung. Sie brannten speziell da, wo sie ohne Futter angewandt wurden, sehr oft durch und waren infolge des großen Betriebsverschleißes häufigen Reparaturen und Auswechslungen unterworfen.

Weit bedeutender und kostspieliger als diese Tiegelaufsatzreparaturen sind aber beim Blockbetriebe die Reparaturen der Stromzu- und -abführung. Speziell die untere auskuppelbare Stromanklemmung ist einem großen Verschleiß unterworfen. Es ist ja zu begreifen, daß ein Kontakt, der alle vier Stunden gelöst wird, in einem staubigen, heißen Lokal nicht immer rein bleibt. Wenn er aber nicht peinlich rein gehalten wird, so ist die Kontaktstelle durch den Stromübergang einer starken Erhitzung ausgesetzt, wodurch wiederum der Kontakt sich verschlechtert. So kam es beim Blockbetriebe häufig zu Abschmelzungen und anderen unliebsamen Störungen an dieser unteren Stromverbindung, welche die Reparateure ständig in Atem hielt. Die obere Stromzuführung dagegen leidet hauptsächlich unter der Hitze und Rauchentwicklung über den Öfen. Der Verschleiß an flexiblen Kabeln, die beim alten Blockbetriebe in der Regel direkt über der Mitte des Ofens hingen, war ein ganz bedeutender. Immerhin hatte man wenigstens dort, wo der Betrieb so geleitet wurde, daß beim Ausrangieren einer Ofengruppe andere Ofenfelder mit anderer Stromapparatur in Betrieb gesetzt wurden, das Gute, daß diese zeitweilig ausruhen konnte und die nötigen Reparaturen ohne Betriebseinschränkung vorzunehmen waren. Dieser örtliche Wechsel des Ofenbetriebes war neben der Ausführungsmöglichkeit von Reparaturen hauptsächlich noch aus dem Grunde eingeführt worden, um das ruhige Umschalten der Tiegel ohne Entlastung der elektrischen Generatoren zu ermöglichen. Trotzdem läßt sich denken, daß der Tiegelbetrieb die Generatorenbelastung beim Wechseln jedesmal sehr erheblich ins Schwanken brachte, was einen weiteren großen Nachteil dieses Verfahrens gegenüber dem kontinuierlichen bedeutet. Der Wechsel des Ortes hatte außerdem im Gefolge, daß die obere Elektrode des ausgeschalteten Ofens während drei bis vier Stunden betriebslos war, und da ihr unteres Ende rotglühend aus dem Ofen kam, so brannte es an der Luft in der betriebslosen Zeit teilweise ab, was den Elektrodenkonsum vermehrte. Daneben bedeutete dieser Wechsel des Ortes eine ganz erhebliche Mehrinvestition an Fassungsmaterial, Stromführung und Gebäuden, und hier kommen wir auf ein Moment zu sprechen, das sich nachträglich als sehr wichtig für die Ausgestaltung der Industrie erwies. Der Blockbetrieb verlangte eine unverhältnismäßig große Ofenhalle. Es ist interessant, zu konstatieren, daß ein Ofenraum, der für 10000 PS Blocköfen gerade ausreichte, heute die sechs- bis

achtfache Kraft an modernen Abstichöfen aufnehmen kann. Diesem Umstande ist es zu danken, daß der Umbau und Übergang auf den Abstichbetrieb so rasch ermöglicht wurde. Die Einführung vollzog sich in den meisten Fällen ohne jegliche Gebäudeerweiterungen, trotzdem die Produktion infolge der besseren Arbeitsweise stark stieg, ja die meisten Werke konnten ihre Fabrikation bedeutend ausdehnen, sogar auf das sechs- und achtfache ihrer früheren Kraft sich erweitern, ohne daß sie neue Ofenräume aufzustellen brauchten. Wieder andere haben zwar ihre Fabrikation nicht ausgedehnt, da keine Kraftvergrößerung möglich war; aber sie haben in den alten Ofenhallen neben den neuen, rationeller arbeitenden Öfen noch Lagerräume für Rohmaterial und Produkt eingerichtet. Es ist für eine Industrie und deren späteren Ausbau immer gut, wenn die ursprünglichen Anlagen sich als zu groß erweisen; denn gerade dann entschließt sie sich um so leichter, Verbesserungen, die außerdem die Fabrikation gedrängter gestalten, die also weniger Platz beanspruchen, aufzunehmen, besonders, wenn der Umbau so vor sich gehen kann, daß die alte Fabrikation während desselben ruhig fortarbeitet. Diese Vorschub leistenden Momente sind bei der Carbidindustrie in allerweitestem Maßstabe zusammengetroffen, und sie haben denn auch, als einmal das bessere Verfahren gefunden, rasch zur Einrichtung desselben geführt, sozusagen geräuschlos, ohne daß der Nichteingeweihte wußte, welche großen Umwandlungen in den bestehenden Ofenhallen sich vollzogen.

Für die Bedeutung und das Verständnis des Blockbetriebes ist es noch wichtig, etwas über die Größenordnung der Öfen sowie deren Spannung und Stromstärke zu sagen. Die Blocköfen kamen im Anfang mit etwa 100 PS zur Anwendung, und die Belastung ging dann später im Maximum bis zu 500 PS hinauf. Die meisten Werke haben wohl Aggregate von 250 bis 300 PS im Betriebe gehabt, und der darin erschmolzene Block ergab in einer Operation 120 bis 150 kg Handelscarbid. Die 500 PS Öfen stellten einen sogenannten Zwillingsblock her, d. h. es ragten in denselben Tiegel zwei voneinander getrennte Elektroden, von denen jede eine separate Aufhängung und Regulierung besaß. Die beiden anfänglich getrennten Blöcke schmolzen im weiteren Verlauf des Prozesses zu einem Doppelblock zusammen. Dabei war die eine Elektrode als Stromzuleitung, die andere als Stromableitung angeordnet; diese Öfen waren also Serienblocköfen, und es ist für sie zuerst das Fehlen einer unteren Stromzuführung charakteristisch; in diesem Sinne bilden sie eine Vorstufe für die späteren mehrherdigen Apparate. Diese Zwillingsöfen arbeiteten infolge der im Herde angewandten halben Spannung sehr gut; es wurden aber andererseits darin unförmige Blöcke hergestellt, deren Manipulation, da das Gewicht mit anhaftender Kruste und Rohmaterial oft bis zu 1000 kg betrug, sehr umständlich war. In der Tendenz die Kraft zu steigern war aber weiter ein Schritt vorwärts getan, der den Übergang zum Abstichbetrieb einleiten konnte.

Was die Stromart anbetrifft, so ist zu sagen, daß sie auf den einzelnen Werken verschieden war. Es ist sowohl Gleich- wie einfacher Wechselstrom, Zwei- und Dreiphasenstrom in Anwendung gewesen, und die einzelnen Ofengruppen waren entweder hintereinander oder in Serie geschaltet, je nach den speziellen Umständen der Kraftdisposition. Gewöhnlich war eine größere Gruppe von Öfen hintereinander geschaltet, die dann zu anderen Gruppen parallel arbeitete. Die zur Anwendung gelangte Spannung pro Ofen, d. h. Arbeitsherd, variierte zwischen 40 und 80 Volt. Dabei ist zu bemerken, daß die Resultate beider extremen Spannungen bei gleicher Kilowattbelastung der Herde ungefähr die gleiche war. Die niedrige Spannung ergab wenig Dampfen, dagegen war die Generatorenausnutzung infolge großer Phasenverschiebung und Spannungsabfalles an den Klemmstellen durch die größere Stromstärke eine schlechte. Die höhere Spannung wurde durch ein größeres Dampfen in ihrer sonst besseren Energieausnutzung wieder beeinträchtigt. In dieser Hinsicht bedeutete die Einführung des Serienofenbetriebes, also die Darstellung von Zwillingsblöcken, entschieden einen Fortschritt, da sich die Vorteile der Niederspannung des Herdes mit der höheren Spannung der Anlage kombinierte. Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Hintereinanderschaltung mehrerer Blocköfen, die aber den Nachteil hatte, daß immer beim Ausschalten eines Ofens alle hintereinander geschalteten Öfen abgestellt werden mußten, und so konnte sich auch diese Art der Schaltung wohl nur in ganz vereinzelten Fällen dauernd halten, bei denen dann auch spezielle Kurzschlußeinrichtungen angebracht wurden, um bei Abstellung eines Ofens die anderen im Betriebe zu lassen. In bezug auf Stromdisposition, Fassungsmaterial und Klemmeinrichtungen hat der Blockbetrieb infolge der geringen Kräfte, die pro Ofen zur Anwendung kamen, wohl wenig Anregung gebracht, und eine rationelle Ausgestaltung dieser für die Zukunft der elektrothermischen Erhitzungsart außerordentlich wichtigen Behelfe blieb dem Abstichbetrieb vorbehalten.

Bevor wir zur Besprechung des kontinuierlichen Verfahrens und dessen Ausgestaltung übergehen, erübrigt es noch, auf gewisse Vorteile der Blockarbeit hinzuweisen, welche sie einesteils in wenigen Fällen auch heute noch als angebracht empfehlen lassen, während sie andererseits nur sehr schwer durch die kontinuierliche Arbeitsweise erreicht werden konnten, Vorteile, welche die doch relativ sehr lange dauernde Existenz des Blockbetriebes erklärlich machen. Zunächst ist er überall dort zu empfehlen, wo nur geringe Kräfte zur Verfügung stehen. Kräfte unter 600 PS können nicht leicht zum Abstichbetriebe verwendet werden, vor allem dann, wenn noch bedeutende Schwankungen hinzukommen. Speziell diese letzteren, wenn sie zu einer zeitweiligen Abstellung des Werkes führen, d. h. wenn die Kraft auf größere oder kleinere Zeit versiegt, so daß der Betrieb eingestellt werden muß, finden im Blockverfahren eine ihr entsprechende, intermittierende Be-

triebsart. Da, wo die Carbidfabrikation als Kleinindustrie, sozusagen als Hausindustrie, wie in einigen Gegenden von Savoyen, betrieben wird, wo eine ganze Familie eine kleine Wasserkraft, die im Sommer versiegt, in den Wintermonaten wirtschaftlich ausnutzt, ist der Blockbetrieb allein möglich. Bei großen Kräften dagegen, auch wenn starke Variationen eintreten, kommt heute wohl ausschließlich der kontinuierliche Betrieb zur Anwendung, dies um so mehr, als die Strom- und Ofentechnik es verstanden hat, sich auch großen Kraftschwankungen in einfacher Weise anzupassen und diese einstigen Vorteile des Blockbetriebes voll einzuholen.

Ein weiterer Vorteil der Blockarbeit lag in der Qualität des Produktes. Es ist begreiflich, daß eine von Hand ausgesuchte Ware, die oft auf eine Zulassung nur grobkristalliner Stücke ging, ein besser aussehendes Produkt lieferte als der Abstichbetrieb, bei dem eine Aussortierung mit Ausnahme der ganz oberflächlichen vor dem Brecher und auf den Sortiertischen nicht stattfindet. Es ist ja tatsächlich das Abstichverfahren in seiner ersten Zeit gegenüber dem Blockbetriebe in bezug auf die Carbidqualität minderwertig gewesen, und man mußte erst lernen, ein wirklich gutes Carbid fortlaufend zu erzeugen. Gerade darin hat die Hauptschwierigkeit seiner Einführung gelegen, und es ist dem Abstichbetrieb auch nur ganz allmählich gelungen, für seine Erzeugnisse auf dem Markte festen Fuß zu fassen und die Vorurteile der Käufer gegen eine bestimmte Marke zu zerstreuen. Heute kann man sagen, daß die großen Abstichöfen ein dem früheren Blockbetriebe durchaus ebenbürtiges, infolge der größeren Homogenität sogar überlegenes Produkt liefern. Aber, wie gesagt, der Streit um die Vorherrschaft des Block- und Abstichverfahrens hat lange hin und her geschwankt, und das letztere hätte die unrationelle Arbeitsweise des Blockbetriebes weit früher verdrängt, wenn es imstande gewesen wäre, rascher die wirklichen Erfordernisse des Marktes zu befriedigen und zum Teil auch dessen Vorurteile zu besiegen. Dabei ist bei der Blockarbeit zu berücksichtigen, daß infolge eines Saigerprozesses die Verunreinigungen der Rohmaterialien weniger in Betracht kommen, während der Abstichbetrieb für dieselben immer empfindlicher bleibt.

In historischer Beziehung können wir sagen, daß der Blockbetrieb von 1897 bis 1904 die Marktlage beherrscht hat, wenn auch schon vor dem Jahre 1904 Abstichöfen da und dort im Betriebe waren und Versuche, Abstichcarbid zu gewinnen, bereits Ende der 90er Jahre an den Blocköfen ausgeführt wurden, da man die Vorteile der kontinuierlichen Arbeit schon in der allerersten Zeit ganz genau vor Augen hatte. Doch ist es, wie gesagt, erst im Jahre 1904 gelungen, diese Betriebsweise allgemein in die Fabrikation einzuführen.

Wir haben uns bei der Darstellung des Blockbetriebes etwas länger aufgehalten, weil er vorbildlich geworden ist für eine ganze Reihe von Darstellungen anderer Produkte. Immer und überall, wo ein Produkt

nicht in flüssiger Form gewonnen werden kann oder sich in der ersten Zeit Abstichschwierigkeiten ergeben, wie dies beim Carbid der Fall war, ist der Blockbetrieb zunächst als technische Vorstufe am Platze. Von den Fabrikationen, die kein flüssiges Produkt liefern, sind in allererster Linie die Graphit- und die Carborundumdarstellung zu nennen. Sie arbeiten in stehenden Blocköfen, indem ganz genau so wie beim Carbidblockbetriebe eine gewisse Mischungsgutmenge zwischen Elektroden bis zur Vollendung der Reaktion erhitzt und nachher bei Stromunterbrechung das Erzeugnis durch Herausschälen aus dem Ofeninnern, in diesem Falle durch Abbau der Ofenwand gewonnen wird. Speziell die Versuche zur Auffindung neuer Stoffe und Kombinationen werden wohl in den meisten Fällen nach Art eines Blockbetriebes ausgeführt, und diese Methode eignet sich dafür auch in ganz hervorragender Weise, wenn sie auch für die wirtschaftliche Beurteilung eines Prozesses und einer Fabrikation kein irgendwie maßgebendes Bild zu geben vermag.

Abstichbetrieb.

Das Abstichverfahren, d. h. die Gewinnung des Carbids in Form feuerflüssiger, geschmolzener und durch Ausfließen aus dem Ofen erhaltener Massen, hat sich ganz allmählich zum Teil aus dem Blockbetriebe, zum Teil neben demselben als unabhängige Fabrikationsweise entwickelt. Wie schon erwähnt, ist bereits in der allerersten Zeit der Carbidfabrikation Abstichcarbid gewonnen worden. Aber die Bestrebungen, eine kontinuierliche Arbeit aufrecht zu erhalten, sind immer und immer wieder gescheitert, und zwar an den beinahe unüberwindlich scheinenden Abstichschwierigkeiten, die im folgenden als wesentlich zuerst behandelt werden sollen.

Es gelingt leicht, durch Anbohrung eines beim Blockofen über der Sohle angebrachten Abstichloches das flüssige Produkt des Blockinnern nach einiger Zeit abzustechen, diese Operation ein zweites und drittes Mal zu wiederholen und durch Fortsetzung einen eventuell ein bis zwei Tage dauernden Abstichbetrieb zu unterhalten. Bald aber stellen sich Abstichschwierigkeiten ein, die die Unterbrechung des Betriebes zur Folge haben, und die immer damit endigen, daß wieder der Ofenblock entfernt werden muß, daß also eine Blockbildung den Abstichbetrieb unterbricht. Es ist nun in vielen Fällen diesem Ausgange bei Durchführung des praktischen Betriebes einfach Rechnung getragen worden, und derselbe wurde quasi als ein gemischter geleitet, d. h. es wurde das Produkt immer so lange abgestochen, als dies anging und hierauf durch einen einmaligen Blockbetrieb abgelöst, der dann selbst wieder einer kurz dauernden Abstichtätigkeit Platz machte usf. In anderen Fällen ist man aber nach den ergebnislosen Versuchen, einen dauernden Abstichbetrieb aufrecht zu erhalten, endgültig zur Blockarbeit zurückgekehrt und hat ruhig abgewartet, bis von anderer Seite die Bedingungen eines

kontinuierlichen Betriebes und dessen Überlegenheit festgestellt wurden, bis also die Einführung desselben nach Eliminierung aller Schwierigkeiten durch eine länger dauernde Erfahrung empfehlenswert erschien.

Die Hauptschwierigkeiten lagen, wie gesagt, in der Abstichfrage. Es sind hier zwei Arten von Schwierigkeiten scharf voneinander zu unterscheiden, von denen jede einzelne in ihrer eigenen Art beseitigt werden mußte, bevor eine erschöpfende und dauernde Lösung des Problems gesichert war.

Die eine Schwierigkeit liegt in der Unmöglichkeit, nach kurzer Betriebszeit die Abstichlöcher noch öffnen zu können. Das Abstichloch war meist dadurch fixiert, daß eine vom Boden des Tiegels nach außen führende Rinne am Ofen angebracht wurde, die nach Konstruktion und Ausführung in jeder Hinsicht anderen gewöhnlichen Schmelzprozessen direkt entlehnt war. Die Öffnung wurde in bekannter Weise vor dem Anfahren durch einen Tonpfropfen oder ähnliche Stopfmittel geschlossen und war dann leicht für den ersten Abstich frei zu bekommen. Auch dieses Abstechen geschah wie bei den gewöhnlichen Prozessen durch Hineintreiben einer Eisenstange. Aber gleich nach diesem ersten Abstich begannen gewöhnlich schon die Schwierigkeiten. Das Abstichloch fror bald durch Nachrinnen des Carbids zu, und der Stangenabstich gestaltete sich in der Folge immer schwieriger und schwieriger, bis schließlich auch Stahlstangen selbst unter sehr großen Anstrengungen nicht mehr vorzudringen vermochten. Der Block war also eingefroren, noch bevor es den Bemühungen gelang, in das Ofeninnere zu dem flüssigen Inhalt zu gelangen. Dieser Zustand war natürlich nur der Unzulänglichkeit der technischen Behelfe zuzuschreiben, da diese dem neuartigen Material und Prozeß nicht gewachsen waren. Wir haben schon gesehen, daß das Carbid im Ofen rasch an der Oberfläche infolge seiner geringen Wärmekapazität erstarrt, wozu noch kommt, daß an dem einmal erkalteten Produkt eine Bearbeitung infolge seiner Härte und Sprödigkeit auch mit Stahl nur sehr unvollkommen gelingt, und ein Vordringen auf diesem Wege sehr zeitraubend ist. Gerade durch diesen Zeitverlust wird aber der Blockeinfrierung Vorschub geleistet. Die Anwendung von Eisenstangen und das häufige Wechseln derselben unterstützte diese Abkühlung, und es ist sicher, daß, wenn der Stangenabstich nicht rasch gelingt, er durch die fortschreitende Blockbildung im Ofen, welche durch die weitere Entfernung der Elektrode von der Bodenzone noch erheblich unterstützt wird, überhaupt nicht mehr gelingen kann. In diese Periode fällt die Einführung des elektrischen Kurzschluß- und Lichtbogenabstiches in seiner ersten primitiven Form, die die Erhitzung und Durchschmelzung des Abstichloches durch Zuhilfenahme des elektrischen Stromes anstrebt. Es wurden Eisen- oder kleine Kohlenstangen, mit einer Stromquelle verbunden, an das Abstichloch angesetzt, das auf irgend eine Weise mit derselben Stromquelle im Kontakt war, und bei Stromschluß wurde dann das Abstichloch durch die Wirkung von Kurzschluß oder kleinen

Lichtbogen allmählich aufgeschmolzen. Diese Methode hat sich zweifellos damals in gewissem Grade bewährt; sie konnte aber die Einführung des Abstichverfahrens nicht bewirken und ist weder in Form noch Anwendungsart mit der später eingeführten elektrischen Abstichmethode zu vergleichen, wenn sie auch eine Vorstufe für dieselbe bildet.

Mit der Erkenntnis der Schwierigkeiten des Aufbringens des Abstichloches sind neben dieser Methode neue Dispositionen für dessen Placierung und Behandlung aufgetaucht. Zunächst wurde das Abstichloch etwas mehr vom Ofenboden in die Höhe verlegt, um das Carbid aus dem höheren Sumpf abzustechen, indem man annahm, daß die Blockbildung dadurch etwas hintangehalten werde. Außerdem bildete sich allmählich eine Methode des Stopfens der Abstichlöcher aus, welche die nachfolgende Abstichoperation außerordentlich begünstigte. Man ließ die Öffnung nicht vom nachdrängenden Carbid volllaufen, sondern präparierte das Abstichloch nach Ausfließen des Materials für die kommende Operation gleich wieder vor, indem man die nachfließenden Massen durch Eintreiben eines stumpfen Stangenkopfes zurückschob. So erhielt man einen Vorbereitungskanal für den nächsten Abstich, d. h. man verlegte den Ansatz für den Stangeneintrieb tiefer in das Ofeninnere hinein, von der ganz richtigen Ansicht ausgehend, daß es hier leichter und rascher gelingen werde, die infolge der größeren Hitze nicht so rasch zum Auskühlen kommende und deshalb dünner bleibende Kruste zu durchbrechen. Diese Methode hat sich als äußerst brauchbar erwiesen, und sie ist auch heute noch entweder allein oder mit dem später zu besprechenden elektrischen Verfahren kombiniert in Anwendung.

Allein die Schwierigkeiten des Abstechens waren damit nicht voll behoben. Das Aufbringen des Abstichloches, also der Zutritt zu dem flüssigen Ofeninhalt bedeutet nicht die alleinige Schwierigkeit bei den feuerflüssigen Prozessen; diese liegt beim Carbid hauptsächlich auch in der Eigenschaft des Produktes, nicht immer dünnflüssig, sondern häufig in breiiger und zähflüssiger Form sich zu bilden, was für das glatte Ausfließen äußerst hinderlich ist. Sie bedeutet nicht mehr und nicht weniger, als daß das Carbid auch durch ein tief genug eingetriebenes Abstichloch oft nicht ausfließt, sondern als Brei im Ofeninnern verbleibt. Wohl hat man sich dadurch geholfen, daß durch Kalkzusatz und Niederschmelzen, d. h. Schmelzen des Ofeninhaltes ohne Mischungszugabe, das Carbid dünnflüssig gemacht wurde; aber das geschah doch nur auf Kosten der Qualität und war eine große Stromverschwendung und Apparaturbeanspruchung. Diese Methode der Behebung der Abstichschwierigkeiten bei Blockbildung im Ofen oder bei breiiger Konsistenz des Carbids ist auch heute noch in Anwendung, wenn auch glücklicherweise nur ausnahmsweise dazu gegriffen werden muß. Während der ersten Zeit des Abstichbetriebes bildete sie aber die Regel und hätte vielleicht die allgemeine Einführung, jedenfalls aber seine große Entwicklung in Frage gestellt, wenn es nicht gelungen wäre, den

Schwierigkeiten auf andere Weise zu begegnen. Erschwerend wirkte neben der breiigen Konsistenz des Carbids bei den damals kleinen Öfen noch die allmähliche Ansammlung von Schlacken und Verunreinigungen, deren Anwesenheit das Abstechen nach kürzerer oder längerer Zeit ganz aussichtslos machte. Wir haben schon gesehen, daß beim Blockbetriebe eine gewisse Aussaigerung der Verunreinigungen der Rohmaterialien an den Blockwandungen stattfindet. Stellen wir uns nun vor, daß das gute Carbid eine Zeitlang abgestochen wird, während die Verunreinigungen sich immer mehr und mehr an den Ofenwandungen in Form von Schlackenkrusten ansammeln, so läßt sich denken, daß ein solcher Ofen nach kurzer Zeit total verunreinigt ist und keinen Raum mehr für den Carbidbildungsprozeß hat. Er geht unruhig, dampft und liefert schließlich keinen Abstich mehr, nicht, weil das Carbid darin nicht flüssig ist, sondern weil der Sammelraum für das gebildete Produkt durch Schlackenansätze und Krusten ausgefüllt ist, so daß der Betrieb unter allen Umständen unterbrochen werden muß. Diese Erscheinung, einmal richtig gedeutet, gab zunächst Veranlassung, daß sich die Carbidfabrikanten intensiver mit den Verunreinigungen ihrer Rohstoffe vertraut machten. Es war bald festgestellt, daß Tonerde und Magnesia sowie Silikate die hauptsächlichen Bestandteile derselben sind, und mit dieser Erkenntnis kam auch eine teilweise Abhilfe. Es ist zweifellos, daß die Anwendung reinster Rohmaterialien schon in diesem Zeitpunkte einen dauernden Abstichbetrieb ermöglicht hätte, aber andererseits ist zu berücksichtigen, daß ihre Herbeischaffung nicht von heute auf morgen möglich ist, und daß ein Ausweg gefunden werden mußte, der auf vorhandene Rohmaterialien Rücksicht zu nehmen hatte, wenn auch unter diesen die besten Partien ausgesucht wurden. Jedenfalls aber liegt in der Erkenntnis dieser Tatsachen der Vorteil, daß die Fabrikanten, vor allem bei Errichtung neuer Anlagen, der Reinheit von Kalk und Kohle eine größere Beachtung schenkten.

Nach und nach brach sich neben der Klarlegung der Bedeutung reiner Rohmaterialien immer mehr die Überzeugung Bahn, daß eine höhere Ofenbelastung, die Erzielung größerer Herde für einen kontinuierlichen Abstichbetrieb und ein gleichmäßiges Produkt eine absolute Vorbedingung ist, und mit der Höherbelastung kam dann rasch die Lösung des Problems. Die Ofenbelastung wurde zunächst hauptsächlich in bezug auf die Stromstärke erhöht, während man in der Spannung eher zurückging. Man erkannte dabei ganz richtig, daß eine niedere Spannung das Heraustreiben der Elektrode aus der Schmelzzone hintanhält und damit die Blockbildungsgefahr verringert, also die Flüssigerhaltung des Ofeninhaltes begünstigt, während die große Amperebelastung gleichzeitig ein glatteres Durchschmelzen des Produktes, also eine größere Verflüssigung bewirkte, und zwar derart, daß auch die Rohmaterialverunreinigungen, insofern sie nicht ein gewisses Maß überstiegen, in dem geschmolzenen Carbid aufgelöst wurden und

so mit dem Produkte aus dem Ofen entfernt werden konnten. Kurz gesagt, man arbeitete bei größerer Strombelastung mit einer höheren und vor allem gleichmäßigeren Temperatur des Herdes. Dazu unterstützte man das Ausfließen des Abstiches noch dadurch, daß ungefähr 5 bis 10 Minuten vor demselben gargeschmolzen wurde, d. h. es wurde kein Material mehr in den Ofen eingeführt, und das Ofengut während dieser Zeit einfach durch den Strom höher erhitzt, um sicher zu gehen, daß der Abstich gleichmäßig heiß genug ausfließe. Die Ausbildung einer richtigen Abstichlochbehandlung, zusammen mit der größeren Belastung, also einer höheren und gleichmäßigeren Temperatur, deren Wirkung verstärkt wurde durch das regelmäßige Garschmelzen, haben die ersten brauchbaren Verfahren gebracht, die, einmal eingeführt, sich dann rasch weiter entwickeln konnten, um sich später wesentlich zu modifizieren und vor allem das dann unnötige kostspielige Garschmelzen wieder zu verlassen.

Diese ersten Öfen für kontinuierlichen Betrieb waren meist Einphasenöfen, jedenfalls aber einherdige Aggregate mit unterer Stromzuführung. Sie waren wie die Blocköfen fahrbar mit auswechselbarem Tiegel. Der Hauptunterschied gegenüber den früheren Tiegelöfen lag in der Größe und in einer nunmehr festen, nicht auskuppelbaren Stromanklemmung, da ja während längerer Zeit am selben Ort ununterbrochen gearbeitet werden mußte. Sie wurden fahrbar beibehalten, weil sie immer noch von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden mußten, und zwar gerade infolge der unteren Stromanklemmungen und auch zum Teil infolge der Verschlackung. Die fahrbare Disposition war damals ein Vorzug, da dadurch ein rasches Auswechseln bei Störungen möglich war, so daß der Betrieb sicher weiter funktionieren konnte, was immer auch einzelnen Öfen passieren mochte.

Die Größenordnung der Belastung dieser ersten Öfen, die als Albyöfen (Alby, Schweden) bekannt sind, schwankte in der ersten Zeit zwischen 400 und 800 PS. Ihre konstruktiven Schwierigkeiten lagen in der Anbringung eines passenden, dauerhaften Bodens mit haltbarer Stromanklemmung, da natürlich die große Amperebelastung neue Anforderungen an diese heiklen Ofenelemente stellte. Die Lösung gelang schließlich durch die Anwendung eines den Ofen abschließenden kompakten Kohleblockes, eingebettet in ein feuerbeständiges Ofenfutter, das keinen Luftzutritt gestattete, und in der Führung des Kohlenbodens über den Ofenquerschnitt hinaus nach außen zur Anklemmung der Stromleitung. Das war die eine Art der Lösung, während eine zweite Art in der Anwendung eines wassergekühlten metallenen Ofenabschlusses als Stromabführung vom Boden bestand, an welchem die Kupferanklemmungen der unteren Stromleitung vorgesehen waren. Beide Arten sind technisch vervollkommnet und zum Teil auch kombiniert in Anwendung, und sie haben sich im großen und ganzen bewährt. Dabei haben sich diese Öfen im Laufe der letzten Jahre, was die Kraftkapazität anbetrifft, weiter entwickelt. Die Erkenntnis, daß

die größere Kraft im Ofen ganz andere Bedingungen für das Produkt und vor allem für die Fabrikation bringt, hat zu Einphasenöfen von 1200 bis 1500 PS geführt. Es ist dies die Kraftkapazität, welche die heutigen größten Einphasenöfen dieser Art besitzen. Auf die Vorzüge und Nachteile dieses Systems werden wir später zurückkommen und gehen nun zu einer anderen Abstichbetriebsart über, die zwar ähnlich ist, aber doch eine wesentlich andere Behandlung verlangt und eine ganz separate, von den einherdigen Öfen unabhängige Entwicklung durchgemacht hat: es ist die Entwicklung des Abstichverfahrens bei mehrherdigen Öfen, wie sie jetzt durch die Serien- und Dreiphasenöfen repräsentiert werden.

In der Zeit der ersten Abstichversuche tauchen auch die ersten Dreiphasencarbidöfen auf, und zwar zuerst in Frankreich (Bellegarde). Diese Öfen besitzen drei separat zu regulierende Elektroden, die von oben in einen ungeteilten Kanalschacht in einem gewissen Abstande voneinander hineinhängen. In einem solchen Ofen entstehen nun beim Betriebe nebeneinander drei teilweise zusammenwachsende Blöcke, die den Ofeninhalt ausfüllen und in deren Innern flüssiges Carbid sich ansammelt. Der erste dieser Öfen hatte wohl eine Kapazität aller drei Phasen zusammen von 1000 bis 1500 PS Belastung, so daß pro einzelnen Ofenherd nicht mehr als 500 PS im Maximum kommen. Es ist aber auch diese Belastung für die damalige Zeit (um 1902) eine ganz erhebliche Leistung, und daß diese Öfen von der Bildfläche wieder verschwunden sind, ohne von hier aus ihre Entwicklung zu nehmen, ist den noch größeren Abstichschwierigkeiten zuzuschreiben, die dieses System gegenüber dem einherdigen Ofen besitzt.

Die Dreiphasenöfen tauchen erst später an ganz anderer Stelle wieder auf. Im Januar 1904 kam in Jajce (Bosnien) nach vorangegangenen eingehenden Versuchen mit einherdigen Öfen und kleinen Dreiphasenferrosiliciumöfen von 1500 PS ein 4000 PS-Dreiphasencarbidofen versuchsweise in Betrieb, wobei neue Gesichtspunkte zunächst in bezug auf Dimensionierung und Abstichmanipulation zur Anwendung kamen. Von diesem Versuche aus, der die Brauchbarkeit des Systems und dessen teilweise Überlegenheit ergab, hat die Entwicklung großer mehrphasiger Carbidöfen ihren Ausgang genommen und sich zu der bedeutenden gegenwärtigen Höhe emporgehoben. Bevor wir die nähere Entwicklung dieser Öfen beschreiben, wollen wir kurz die Ursachen ihrer größeren Abstichschwierigkeiten gegenüber den einherdigen mit unterer Stromzuführung auseinandersetzen, da das zum Verständnis der eigenartigen Abstichweise, die bei diesen Apparaten zur Anwendung gelangen muß, wichtig ist. Sie unterscheidet sich in jeder Beziehung von den bisher bekannten Methoden und verlangt spezielle Dispositionen, die dann den Betrieb mehrherdiger Öfen, also vor allem großer Dreiphasenöfen, allein ermöglicht haben.

Die Öfen mit unterer Stromzuführung haben den Vorteil, daß die gesamte Elektrizität durch das Gut des Ofens hindurch zum Boden

geht und von hier erst abgenommen wird, während bei Dreiphasenöfen infolge der Leitfähigkeit des glühenden Carbids eine große Stromstreuung eintritt. Die Elektrizität arbeitet hier nicht oder nur teilweise auf den Boden des Ofens zu den einzelnen Herden hinüber, sondern sie verteilt sich auf den ganzen Apparatinhalt, und vor allem geht sie gern durch die zwischen den Elektroden sich bildenden Carbidbrücken. In dieser Stromstreuung geht ihre Wirkung für die Wärmeerhaltung des Ofengutes zum großen Teil verloren. Die Dreiphasenöfen (als Repräsentanten mehrherdiger Öfen) neigen also in erster Linie zur Blockbildung, d. h. zum Ausfrieren des Ofeninhalts und speziell der Bodenzone. Infolgedessen sind natürlich die Abstichschwierigkeiten bedeutend größere. Dazu kommt, daß in der ersten Zeit keine richtigen Elektrodendistanzen gewählt wurden. Die Elektroden glaubte man so nahe wie möglich aneinander placieren zu müssen, um die Wirkung des elektrischen Stromes durch die größere Kraftkonzentration zu verstärken. Dadurch bewirkte man aber gerade das Gegenteil, indem der Strom die Brücken zwischen den Elektroden überspringen konnte, so daß erst recht ein Ausfrieren der im Ofen sich ansammelnden Carbidmassen eintreten mußte.

Nachdem in Jajce die Anschauungen über Elektrodendistanz und Ofendimensionierung bereits auf einem richtigen Wege sich befanden und die Gründe der Abstichschwierigkeiten erkannt waren, kam daselbst eine Abstichmethode zur Ausbildung und Einführung, die mit einem Schlage aller Blockschwierigkeiten Herr wurde und den Dauerbetrieb dieser Öfen sicherte. Diese Methode (Helfenstein) wird heute bei mehrherdigen Öfen allgemein angewendet. Sie besteht in der Zuhilfenahme des elektrischen Stromes zum Öffnen des Ofens und Durchschmelzen der Wandungen mit großer elektrischer Kraftentfaltung an einer offenen Ofenbrust unter Weglassung einer bestimmt fixierten Abstichstelle, also eines bestimmten Abstichloches.

Zur Ausführung des Verfahrens wurde die bei den alten Öfen vorgesehene Lokalisierung des Abstichloches aufgehoben und das ganze Gesichtsfeld des Ofenherdes als Carbidbrust ausgebildet. Die Zone des Ofens vom Ofenboden bis nahe zur oberen Schachtkante wurde nach Bildung des Carbidblockes von Ziegelmassen freigelegt und für den Abstich zur Verfügung gehalten. Damit war zunächst ermöglicht, daß man sich von einem bestimmten Abstichloch oder einer bestimmten Abstichstelle unabhängig machte und den Ofen in beliebiger Höhe anbohren konnte, so daß bei eingetretener Blockbildung auch ein höher gelegener Carbidsumpf eben an dieser höher gelegenen Stelle zum Ausfließen gebracht wurde. Durch Ausbreitung der Abstichbrust nach den Seiten war auch ein seitliches Anbohren des Ofens möglich, so daß mit einem Wort dessen Öffnung an beliebiger Stelle zu erreichen war. Dazu kam, daß man das Aufbrechen dieser Abstichbrust mit großem Stromaufwand unter Anwendung einer Hilfselektrode in aller-

kürzester Zeit ermöglichte. Durch den Strom der Hilfselektrode brannte man in der Abstichbrust mit einem Kraftaufwand von 150 bis 300 PS ein Loch von Dimensionen, wie wir sie früher bei Abstichlöchern nicht kannten und bei gewöhnlichen Ofenprozessen auch nie nötig hatten. Das löste das schwierige Problem des Betriebes mehrherdiger Abstichöfen. Die Hilfselektrode brannte an offener Carbidbrust in beliebiger Höhe des Herdes Löcher von 15 bis 20 cm Durchmesser in die Carbidrinde des Ofens mit einem Stromaufwand von 2000 bis 4000 Amp. bei 50 bis 60 Volt, und dieser Stromaufwand gestattete binnen zwei bis fünf Minuten, den Ofen auf 30 bis 40 cm Dicke aufzubrechen und den flüssigen Inhalt, wie tief und wie hoch er auch im Ofen lag, und wie breiig und dickflüssig er auch sein mochte, zum Ausfließen zu bringen. Dabei hatte diese Methode Wirkungen, die der frühere elektrische Abstich nicht im entferntesten aufweisen konnte und die sie deshalb auch total von der älteren unterscheidet. Zunächst ist einleuchtend, daß jede Blockbildungsgefahr am Boden durch höheres Abstechen sofort behoben ist und daß das rasche Zurückgehen der Elektroden die Aufwärmung des schon gebildeten Blockes bewirkt. Diesen Vorzug hat man der beliebigen Abstichhöhe und -Breite zu verdanken, also dem Abstich an offener Brust. Das zweite Moment, das diese Methode überlegen macht, ist das Brennen sehr großer Löcher, was früher nicht möglich war. Durch diese großen Kanäle werden auch breiige und verschlackte Massen zum Auslaufen gezwungen; denn es ist klar, daß sie durch eine Öffnung von 20 cm Durchmesser noch relativ leicht den Ofen verlassen können, vor allem, wenn dies durch Nachhelfen mit Stangen unterstützt wird, die in jeder beliebigen Richtung hineingestirrt werden können und dadurch auch entferntere und seitlich liegende Carbidnester in Bewegung bringen, während solche durch 5 bis 7 cm-Löcher überhaupt nicht herauszubekommen waren. Außerdem geben diese großen, in kürzester Zeit gebrannten Löcher dem Betriebsleiter ein sicheres Mittel an die Hand, Ofeninhalt und -zustand zu prüfen und dadurch den Prozeß aufrecht zu halten, eine beginnende Blockbildung von vornherein zu konstatieren, rechtzeitig Gegenmaßregeln zu ergreifen und eine Störung überhaupt nicht eintreten zu lassen. Ein weiteres günstiges Moment liegt in der großen Stromstärke, die der Bodenzone durch die Hilfselektrode zugeführt wird und die das Bodengut gerade dort erhitzt, wo es zum Ausfließen kommen soll. Wenn man bedenkt, daß zeitweilig bis zu 4000 Amp. zur Anwendung kommen, so ist ihr rascher thermischer Effekt für die nächstgelegenen Partien einleuchtend.

Da die ganze Carbidwandung des Ofens mit dem Boden zusammen eine gemeinsame Ofennull darstellt, so kann der Strom einer beliebigen Phase zum Abstich aller drei Phasen verwendet werden, und das vereinfacht natürlich die Disposition ganz bedeutend. Die modernen Abstichvorrichtungen mit einer Hilfselektrode für 150 bis 300 PS Kraftentfaltung zur Aufbrennung der Ofenwände in beliebiger Höhe des

Schachtes sind in bezug auf Manipulierfähigkeit bis in alle Details als mechanische Apparate durchgebildet, und der Abstich hat keinerlei Schwierigkeiten mehr. Dabei wird in der Praxis die Methode so angewendet, daß sie teils Kurzschluß-, teils Lichtbogenerhitzung der Abstichbrust darstellt, d. h. die Hilfselektrode wird zeitweilig zum Aufwärmen der Ofenwand mit derselben auf einige Sekunden kurz geschlossen, um dann wieder den Lichtbogen mit voller Spannung zum Ausschmelzen des Loches wirken zu lassen.

Als Spannung dieser Hilfselektrode zwischen Ofennull und Elektrode kommen 50 bis 80 Volt in Betracht. Die höheren Spannungen geben natürlich eine größere und raschere Wirkung als die kleinen; sie sind aber von starken Geräuschen begleitet, und die Raschheit ist auch bei 50 Volt nach dem heutigen Stande der Apparatbeherrschung immer noch groß genug, um sicher zu sein, den Ofen auf diese Weise öffnen und seines Inhaltes in kurzer Zeit entleeren zu können. Daß bei großen Öfen das präzise Entleeren ihres Inhaltes ein Haupterfordernis ist, geht schon daraus hervor, daß diese infolge ihrer großen Herdbelastung natürlich in der Zeiteinheit entsprechend große Mengen Produkt liefern, die, wenn sie nicht zeitig genug zum Ausfließen gelangen, die Aufrechterhaltung des ganzen Betriebes in Frage stellen. Bei mehrherdigen Öfen ist das natürlich um so schwerer ins Gewicht fallend, als hier gleichzeitige Schwierigkeiten an benachbarten Herden auftreten können, die jegliche Betriebsführung und Dirigierung ohne ein sicheres Hilfsmittel für den raschen Abstich, wie für die Beurteilung des Ofenganges, unmöglich machen würde.

Der eben besprochenen Abstichmethode haften nun allerdings, so elegant sie in ihrer Anwendungssicherheit ist, gewisse Nachteile an, die hier angeführt werden müssen. Zunächst verlangt die Hilfselektrode immerhin eine gewisse Kraftentfaltung, die für den Ofenprozeß selbst wenigstens teilweise verloren ist. Bei ganz großen Aggregaten von 3000 bis 4000 PS im Einzelherd also 9000 bis 12 000 PS Gesamtofenbelastung des Dreiphasensystems, kommt dies wohl kaum in Betracht, aber bei den kleinen Öfen mit einer Herdbelastung von 1000 PS ist dieser Kraftaufwand doch ganz erheblich und führt zeitweilig zu einer großen Entlastung derjenigen Phase im Ofen, von welcher der Abstichstrom entnommen wird. Sodann braucht diese Methode eine gewisse Elektrodenmenge, die etwa mit 1 bis 2 kg pro Tonne Carbid zu bewerten ist, was natürlich auch nicht vernachlässigt werden darf. Im Anfang ist die Methode bei den Dreiphasenöfen und anderen mehrherdigen Öfen ausschließlich zum Abstich verwendet worden, da sie eben außerordentlich bequem ist und an die Arbeiterschaft keinerlei Anforderungen stellt; später, als die Öfen richtiger behandelt wurden und die ganze Stromdisposition mehrherdiger Aggregate ebenfalls Verbesserungen erfahren hatte, so daß von vornherein die Blockgefahr eliminiert oder doch wesentlich geringer war, hat man sich dazu ent-

schlossen, die Ökonomie der Abstichweise zu verbessern. Die elektrische Methode wird daher nur noch von Zeit zu Zeit zur Anwendung gebracht, während sonst der Stangenabstich mit Rückversetzung des Abstichloches nach erfolgtem Ausfließen angewendet wird, und diese Kombination entspricht auch heute dem vorgeschrittenen Standpunkt der Fabrikation. Der elektrische Abstich bleibt dabei als unentbehrlicher Behelf mit all seinen Vorzügen zur Verfügung; ist sein Eingreifen nicht nötig, so bedient man sich der billigen Methode des Stangenabstiches, erscheint aber der Ofeninhalt hauptsächlich durch Verunreinigungen zähflüssig, so wird aufgebrannt und die breiige Masse aus dem Ofen entfernt. Er ist also nach wie vor eine Gewähr dafür, daß der Dauerbetrieb keinerlei Unterbrechung erleidet.

Der erste 4000 PS-Versuchsofen hat denn auch seit der Einführung der elektrischen Abstichmethode als vollständig sicherer und für damalige Zeiten außerordentlich günstig arbeitender Ofen während mehrerer Monate in Betrieb gestanden. An ihm konnten die Erfahrungen über Haltbarkeit und die wichtigen Fragen der Dimensionierung endgültig festgelegt werden und eine günstige Lösung finden. Man ist auch, gestützt auf die Erkenntnis der elektrischen Bedingungen und konstruktiven Details, rasch zur Anwendung größerer Kraftmengen gekommen, Kraftmengen, die eine Begrenzung nach oben, wie wir später sehen werden, vorläufig nur durch die Chargierung und Hitzefrage besitzen, deren Lösung aber ebenfalls im Zuge ist.

Dem 4000 PS-Ofen folgten rasch 6000 und 8000 PS-Öfen und endlich auch Aggregate von 10 000 bis 12 000 PS. Damit ist in bezug auf einfache Dreiphasenöfen die obere Grenze erreicht. Man ist dann weiter dazu übergegangen, das System durch Unterbringung mehrerer Dreiphaseneinheiten in einem Kanalschacht in der Kraftentfaltung zu vergrößern, und so ist heute als größtes Aggregat dieser Abstichöfen ein Doppeldreiphasenofen von 20 000 bis 24 000 PS Kraftkapazität in Betrieb (Hafslund) und hat sich als Dauerofen im besten Sinne des Wortes bewährt. Es ist sicher, daß auf demselben Prinzip nach Lösung der Chargierungsfrage und Ausnutzung der Ofengase noch weit größere Belastungen zu erwarten sind, und wenn der eben beschriebene Ofen seine 100 Tonnen-Leistung in 24 Stunden schon erreicht hat, so sind mit Sicherheit solche mit 200 bis 300 Tonnen in absehbarer Zeit in Aussicht stehend. Dabei ist hinzuzufügen, daß die ganze große Entwicklung von dem ersten 4000 PS-Versuchsofen bis zu dem 24 000 PS-Aggregat kaum einen Zeitraum von drei Jahren benötigte. Schon 1907 standen die ganz großen Öfen in Betrieb, und diese rasche Entwicklung war wiederum nur eine Folge der absolut sicheren Abstichmethode; denn bei sehr großen Aggregaten wäre natürlich die Stillegung des Ofenbetriebes infolge der Abstichschwierigkeiten mit unerschwinglichen Geldopfern begleitet. Daß man es wagen konnte, solche Apparate zu bauen, lag eben in dem Vertrauen, das man in ihre

Haltbarkeit setzte (darüber werden wir später zu sprechen haben), und in ihrer, dank der Abstichmethode, absolut präzisen Dirigierungsfähigkeit. Die Betriebsresultate haben dann auch dieses Vertrauen in jeder Hinsicht gerechtfertigt.

Nachdem wir so die Entwicklung des wichtigsten Details des Abstichbetriebes, das Abstechen, in seinen verschiedenen Methoden, Modifikationen und Folgen für den Ofenbetrieb kennen gelernt haben, wenden wir uns zur Konstruktion und Dimensionierung der Öfen, wobei wir Gelegenheit haben werden, Gesichtspunkte zu entwickeln, die ganz allgemein für den Bau und die Dimensionierung solcher Aggregate für elektrothermische Reaktionen maßgebend sind, die teilweise von der landläufigen Auffassung, wie sie uns durch andere Erhitzungsarten gegeben sind, wesentlich abweichen und deshalb hier ausführlicher besprochen werden sollen. Dabei sei vorausgeschickt, daß diese Gesichtspunkte nur mit Bezug auf Kräfte von 1000 PS und darüber Geltung besitzen, während bei kleinen Belastungen praktisch andere Faktoren den Einfluß und die Gültigkeit derselben in ihrem Werte vermindern, eventuell ganz aufheben. Von 1000 PS Herdbelastung aufwärts jedoch treten ihre Folgeerscheinungen prägnant zutage und müssen also beim Bau der Öfen berücksichtigt werden, wenn man brauchbare, dauerhafte, leicht dirigierbare Apparate haben will. Als wichtigster Punkt für die Dimensionierung der Öfen kommt die Elektrodenbelastung in Betracht und auf diese soll auch vorerst eingegangen werden.

Elektrodenbelastung.

Man kann im allgemeinen sagen, daß für den technischen Großbetrieb in bezug auf Belastung der gebräuchlichen Kohlenelektroden über 9 bis 10 Amp. pro Quadratcentimeter Querschnitt nicht gegangen werden darf. Schon bei dieser Grenzbelastung werden die Elektroden durch die bloße Stromleitung rotglühend, und zwar von der Fassung an ihrer ganzen Länge nach. Sie sind daher einem raschen Verschleiß unterworfen, und die obere Grenze ist also aus praktischen Rücksichten der Beständigkeit gegeben. Sie wird in der Praxis auch nur in ganz ausnahmsweisen Fällen, wo Spezialeffekte erzielt werden sollen, und wo es auf die Elektrodenabnutzung nicht ankommt, erreicht oder eventuell sogar noch etwas überschritten. Die Amperebelastung des Elektrodenquerschnittes ist nun für die glatte Durchführung eines Prozesses von der allergrößten Wichtigkeit, weil von ihr die Temperatur des Ofens wesentlich abhängt. Letztere ist im allgemeinen bei gleicher Spannung um so größer, je größer die Amperebelastung pro Elektrodenquerschnittseinheit genommen wird. Wir haben gesehen, daß sie maximal bei 9 bis 10 Amp. pro Quadratcentimeter liegt. (Graphitelektroden lassen eine größere Belastung zu.) Demgegenüber gibt es eine untere Grenze der Elektrodenbelastung, die von jedem einzelnen Prozeß abhängt und

vor allem von der Temperatur, die man erreichen will. So ist z. B. beim Carbidprozeß, der eine Temperatur von 2400 bis 3400° verlangt, die untere Grenze etwa bei 1 bis 2 Amp. pro Quadratcentimeter gelegen, und zwar ist diese untere Grenzbelastung nur bei ganz geringer Spannung von 30 bis 35 Volt im Herd noch geeignet, eine glatte Carbidbildung zu ermöglichen. Die Spannung hat auf die Grenzbelastung der Querschnitte einen ganz bestimmten Einfluß, und zwar gilt für Carbid allgemein die Gesetzmäßigkeit: je niedriger die Spannung des Herdes, um so kleiner kann die Amperebelastung des Elektrodenquerschnittes gewählt werden, um noch bestimmte Temperatureffekte zu erzielen.

Wir haben gesagt, diese Gesetzmäßigkeit gilt für Carbid und wollen damit nicht etwa andeuten, daß dieser Satz nur für Carbid gilt, sondern in dessen Betrieb hat er sich innerhalb gewisser Grenzen als zutreffend erwiesen. Der Carbidprozeß in großen Herden ist kein reiner Lichtbogen und kein reiner Widerstandserhitzungsprozeß, sondern er ist teils Lichtbogen, teils Widerstandserhitzung, d. h. der Stromübergang, der die Heizung des Materials bewirkt, erfolgt teils als Lichtbogen zwischen Elektrode und Mischung und einzelnen Mischungsteilchen, teils als reine Leitung der Elektrizität durch die Mischung zur anderen Elektrode oder zum Carbidsumpf. Wir können nun gleich dazu sagen, daß obige Gesetzmäßigkeit für alle derartigen gemischten Prozesse, wo Widerstands- und Lichtbogenerhitzung nebeneinander hergehen, anwendbar ist, und weiter, daß bei den meisten Fabrikationen die Erhitzung des Mischungsgutes und der rationelle Arbeitsgang auf diese Weise erfolgt. Die reine Widerstandserhitzung finden wir nur bei Schlackenprozessen, und dort wird dann auch das Gesetz etwas anders zu formen und zu interpretieren sein, während die reine Lichtbogenerhitzung nur bei Strahlungsöfen angewendet wird und ebenfalls eine etwas andere Fassung des Abhängigkeitsgesetzes der Temperatur von Strom und Spannung verlangt.

Praktisch kann die Gesetzmäßigkeit so gedeutet werden, daß die Temperaturwirkung des Stromes bei gemischter Lichtbogenwiderstandserhitzung die gleiche ist bei kurzen Lichtbogen und geringer Amperebelastung pro Querschnittseinheit, wie bei langen Lichtbogen und höherer Amperebelastung. Es ist also praktisch die Temperatur nicht etwa von der Energiedichte, also Kilowattbelastung, der Elektrode abhängig. Die höhere Spannung verlangt vielmehr infolge der leichteren Stromstreuung, also Ausbreitung der elektrischen Wirkungszone im Herd, einen viel geringeren Elektrodenquerschnitt und daher als Kompensation eine viel höhere Stromdichte an der Arbeitselektrode, um ihre Ausbreitungstendenz oder Verdünnung der Kraftwirkung auszugleichen. Bei jedem derartigen Prozeß wirkt eine Steigerung der Stromstärke im Sinne der Zulässigkeit einer größeren Spannung. Dieser Zustand ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß der Stromübergang bei der Licht-

bogenwiderstandserhitzung bei körnigen Materialien nicht bloß auf den Raum zwischen Elektrode und Ofenboden beschränkt ist, sondern bis zu einer gewissen Entfernung von der Elektrode auf alle umliegenden Materialmassen sich ausdehnt. — Man kann direkt von einem Aktionsradius der gemischten Lichtbogenwiderstandserhitzung sprechen, und derselbe ist sicher mit der Spannung zunehmend. Um also in diesem größeren Raume die gleiche Energie in der Volumeneinheit, also pro Einheit der Mischungsmasse, zu haben, muß eben bei steigender Spannung die Stromdichte ebenfalls zunehmen.

Diese praktisch gefundene Tatsache ist nun für die Anwendung des elektrischen Stromes von der allergrößten Bedeutung. Haben wir kleine Spannung, so ist eine geringe Querschnittsbelastung der Elektroden, oder ein großer Elektrodenquerschnitt zulässig, und haben wir große Spannung der Herde, so müssen wir mit großer Amperebelastung pro Querschnittseinheit, also mit kleinem Elektrodenquerschnitt, arbeiten. Dabei ist der von der Elektrizität bestrichene Raum bei gleicher Kraft des Herdes in beiden Fällen ungefähr der gleiche. Die niedrig gespannten Herde besitzen daher flache, weit ausgedehnte, die höher gespannten dagegen hohe, aber enger begrenzte Reaktionszonen. Der Gültigkeitsbereich dieser Gesetzmäßigkeit ist bei Herdbelastungen von 1000 PS und darüber im praktischen Betriebe zwischen 30 und 90 Volt Spannungsvariation bestätigt gefunden worden. Über 90 Volt wurden Herdspannungen bisher bei gemischtem Lichtbogenwiderstandsbetrieb nicht ausprobiert. Es liegt aber kein Grund vor, mit der Spannungsgrenze nicht noch höher zu gehen. Diese, wie der Gültigkeitsbereich der Gesetzmäßigkeiten sind nur durch Materialrücksichten bedingt. In dieser Beziehung haben wir ja schon gesehen, daß in bezug auf Amperebelastung das Rotwerden der Elektroden durch die Hitze des elektrischen Stromes die eine Grenze bietet. Andererseits kommt für die Praxis das Kohlenmaterial sehr in Betracht, speziell seine elektrische Leitfähigkeit. Es ist beim Carbidbetrieb zu unterscheiden, ob mit Holzkohle oder Anthrazit als elektrisch schwer leitenden Körpern, oder mit Koks, als einem guten Leiter, gearbeitet wird. Im allgemeinen gestatten elektrisch schwer leitende Kohlensorten größere Spannungen, weil sie auf die Widerstandserhitzung, also die Stromstreuung, hemmend wirken, während ein guter elektrischer Leiter, wie Koks, die Spannungsgrenze heruntersetzt. Dieser Einfluß des Kohlenmaterials ist bei Herdbelastungen von 1000 bis 3000 PS ein evidenter, während er bei noch größerer Belastung mehr und mehr zurückgeht, wohl weil einesteils die Herde so groß werden, daß die Stromstreuung in ihrer Wirkung etwas zurücktritt, und andererseits die Umsatzgeschwindigkeit des Materials den Einfluß verwischt. Bei 4000 PS pro Herd ist er aber immer noch merklich vorhanden.

Des weiteren kann man sagen, daß beim Carbid und ähnlichen Prozessen bei höherer Spannung eine größere Tendenz des Verdampfens

von Mischungsbestandteilen, speziell von Kalk, besteht, und daß man dadurch ebenfalls an eine bestimmte Spannungsgrenze nach oben gebunden bleibt. Allen diesen Materialeinflüssen gegenüber ist auch hier zu betonen, daß sie bei Steigerung der Gesamtbelastung des Herdes wesentlich zurücktreten, d. h. wir können die Spannungsgrenze wesentlich höher wählen, wenn die Gesamtbelastung zunimmt.

Bei größerer Totalbelastung des Herdes verträgt jeder gemischte Prozeß eine größere Spannung, und darin liegt die weitere Entwicklungsfähigkeit in erster Linie der Dreiphasenöfen begründet. Der Einfluß der Spannung auf die Stromarbeit ist weiter ganz allgemein der, daß höher gespannte Herde unruhiger gehen und von einer gewissen Grenze an stark zu dampfen anfangen. Der gemischte Betrieb geht in den reinen Lichtbogenbetrieb über. Wir haben beim Carbid diese obere Grenze als bei 90 Volt Herdspannung liegend erkannt. Diese Spannung ist durchaus noch zulässig, und die damit zusammenhängende hohe Strombelastung hat die Realisierung großer Dreiphasenöfen gebracht.

Wir werden beim Ferrosiliciumprozeß sehen, daß dort die Gesetzmäßigkeit etwas anders zu formulieren ist, da es sich dort um reine Widerstandserhitzung handelt.

In bezug auf die früheren Ansichten über den Einfluß der Spannung ist folgendes zu sagen. Man hat allgemein angenommen, daß man um so rationeller arbeitet, je niedriger die Spannung ist. Eine Zeitlang sind die Öfen mit 30 und 40 Volt Herdspannung als die günstigsten angesehen worden. Heute hat sich das Bild wesentlich verschoben, man hat gelernt, ebenso glatt und oft viel besser bei höherer Spannung zu arbeiten, wobei ja auch als wesentlicher Fortschritt ganz andere Herdbelastungen bei gleicher Amperezahl erzielt werden.

Man kann also nie von einer besseren oder schlechteren Spannung schlechthin sprechen, sondern man muß bei Beurteilung der Stromverhältnisse und Wahl derselben alle praktischen Momente in Betracht ziehen. Die niedrige Spannung bedingt vor allem ein ruhiges Arbeiten bei geringstem Rohmaterial- und Elektrodenverbrauch. Bei höherer Spannung ist die Arbeit etwas unruhiger und der Material- und Elektrodenverbrauch größer; aber sie gestattet die Anwendung bedeutend größerer Belastungen, was wiederum eine wesentliche Vereinfachung der Betriebsmittel und der Ofenarbeit selbst zur Folge hat. Praktisch sind für die Wahl der Spannung, wie wir gesehen haben, das Kohlenrohmaterial und die Gesamtbelastung des Herdes von großer Wichtigkeit; aber auch das Stromsystem kann in dieser Hinsicht eine Rolle spielen, und wir wollen daher kurz auf seinen Einfluß eingehen.

Wahl des Stromsystems.

Bei der Carbiderzeugung, wie überhaupt bei elektrothermischen Prozessen, kann sowohl Gleich- wie Wechselstrom und zwar Einphasen-

und Mehrphasenstrom zur Anwendung kommen, und es ist für den thermischen Effekt die Stromart selbst ohne wesentliche Bedeutung. Es kommen also vor allem praktische, d. h. wirtschaftliche Momente bei der Wahl des Stromsystems in Betracht, die hauptsächlich mit der Ökonomie der Elektrizitätserzeugung zusammenhängen.

Gleichstrom ist immer dort am Platze, wo die Ofenhalle unmittelbar an der Zentrale disponiert werden kann, wo also keine Transformation mit Fernleitung erfolgen muß. Da hat der Gleichstrom in vielen Fällen entschiedene Vorteile gegenüber dem Wechselstrom, weil er die induktive Beeinflussung der benachbarten Leiter aufeinander nicht kennt, die als Phasenverschiebung beim Wechselstrom auftritt. Er gestattet daher hohe Amperebelastung der Herde bei mäßiger Spannung und kombiniert dadurch die Vorteile der letzteren mit denen großer Herdbelastungen, so daß in dieser Hinsicht, wenn wir von den Anlagekosten absehen, der Gleichstrom- dem Wechselstrombetrieb überlegen ist. Weiter ist aber zu berücksichtigen, welche Produkte im elektrischen Ofen dargestellt werden sollen. Bei Carbid gilt der Vorzug des Gleichstromes bei Anbau der Ofenhalle unmittelbar an die Zentrale ohne weiteres, bei anderen Produkten können aber unangenehme Einflüsse infolge seiner elektrolytischen Wirkung auftreten und zwar sowohl auf das Produkt wie auf den Prozeß. Demgegenüber läßt sich aber auch denken, daß diese elektrolytische Wirkung in gewissen Fällen einen Vorzug darstellt, und daß dann der Gleichstrom gerade zur Anwendung kommt oder sogar kommen muß, ohne Rücksicht auf Fernleitungsfrage und Anlagekosten.

In der Praxis ist weitaus der häufigere Fall der, daß die Ofenhalle nicht unmittelbar an der Zentrale gelegen ist, und daß die günstigeren Dispositionen, welche der Wechselstrom für die Anlage der elektrischen Generatoren und Umwandlung des Stromes sowie seine Fernleitung mit sich bringt, diese Stromart am häufigsten praktisch zur Anwendung kommen lassen. So günstig sie aber, wie gesagt, für elektrische Krafterzeugung und Kraftübertragung ist, so besitzt sie doch in bezug auf Wirtschaftlichkeit eine unangenehme Begleiterscheinung, nämlich die der Phasenverschiebung, d. h. die induktive Beeinflussung der Stromleiter aufeinander. Es läßt sich denken, daß die Entwicklung großer elektrischer Öfen, die Anwendung großer Herdbelastungen mit dieser unrationellen Eigenschaft der Stromart auch Bekanntschaft machen mußte, und daß gerade die ängstlichen Vorstellungen, die die Phasenverschiebung erweckte, den raschen Aufschwung des Ganzen sehr gehemmt hat. Wohl selten sind aber die theoretischen Bedenken durch die Furchtlosigkeit der praktischen Experimentatoren überraschender über den Haufen geworfen worden, als dies bei der Einführung großer Herdbelastungen an Carbidöfen der Fall war. Man lernte durch fortwährende Steigerung der Stromstärke schließlich Ströme von 30000 bis 40000 Amp. pro Phase mit einer richtigen Spannung im Herd kombinieren und beherrschen. Dabei zeigte

es sich, daß trotz der praktisch nicht zu umgehenden ziemlich langen einphasig geführten Leitungen immer noch durchaus zulässige Werte der Phasenverschiebung herauskamen und daß die heutige und zukünftige Grenzbelastung der Ofenherde durchaus nicht etwa mit der Phasenverschiebung als einer Lebensfrage zusammenhängt.

Die Phasenverschiebung bedingt wohl keine Energieverluste, aber sie ist der Grund der unökonomischen Ausnutzung mancher elektrischen Anlage. Für die gleiche Kraft müssen bei großer Phasenverschiebung, also geringem Leistungsfaktor, unverhältnismäßig große Maschinen gebaut werden, um eine bestimmte Kraft zu gewinnen, und in diesen hohen Anlagekosten der Maschinen bzw. in der unrationellen und unvollkommenen Ausnutzung schon bestehender Kraftanlagen liegt die Bedeutung des Einflusses der Phasenverschiebung.

Die Phasenverschiebung hängt, ohne auf die theoretische Formulierung näher einzugehen, ganz allgemein von folgenden Faktoren ab:

1. Periodenzahl des Wechselstromes,
2. Stromstärke,
3. Spannung,
4. Länge und Entfernung der einphasig geführten Leiter.

Sie wird um so ungünstiger, je größer die Periodenzahl, je höher die Stromstärke, je niedriger die Spannung und je größer die Länge und Entfernung der einphasig geführten Leitungen sind.

Neben diesen, auch streng durch mathematische Formeln darzustellenden Einflüssen machen sich aber auch örtliche Verhältnisse sehr geltend, vor allem in der Nähe der Stromleiter befindliche andere Elektrizitätsleiter, wie Eisenmassen usw. Es ist bei diesen großen Stromstärken von vornherein nicht zu sagen gewesen, welche Werte die Phasenverschiebung in der Praxis annehmen würde, und man hatte daher ein Recht, einfach den Versuch zu riskieren. Es mußte sich ja sofort zeigen, inwieweit auf die Phasenverschiebung eine größere Rücksicht zu nehmen ist, und vor allem, ob nicht gerade bei der größeren Belastung der Herde die Mehrphasenöfen für die Verminderung der Phasenverschiebung günstigere Dispositionen ermöglichen als jede andere Ofenart.

Der oben angeführte Einfluß der verschiedenen Momente auf die Phasenverschiebung besagt eigentlich für die praktische Disponierung der Stromführung alles. Liegt die Entwicklung der Öfen in der größeren Belastung der Herde, so müssen alle jene Momente, die eine günstigere Gestaltung der Phasenverschiebung als Kompensation der höheren Stromstärke in ihrer Wirkung auf die Phasenverschiebung zur Folge haben, möglichst berücksichtigt werden. In erster Linie ist hier die geringe Periodenzahl für die Zukunft von Wichtigkeit. Die meisten bestehenden Anlagen arbeiten mit 50 Perioden per Sekunde. Es ist heute der Elektrotechnik nicht mehr schwer, selbst große Maschinen mit 25 Perioden zu bauen, und es können also von dieser Seite noch günstigere Dispositionen für die Phasenverschiebung getroffen werden.

Zunehmende Stromstärke erhöht natürlich die Phasenverschiebung, demgegenüber ist aber die Spannung ein Gegengewicht, das sich um so wirksamer erweist, als wir ja gesehen haben, daß sie gerade beim Carbidprozeß dann mit Vorteil angewendet werden kann, wenn sie von einer höheren Amperebelastung begleitet ist.

Die Länge der einphasig geführten Leitung wird in der Praxis dadurch auf ein Minimum heruntergedrückt, daß man Stromhin- und rückleitung oder bei Dreiphasenstrom alle drei Phasen möglichst nahe aneinanderrückt, alternierend anordnet, so als kompaktes Ringnetz bis unmittelbar an die Verbrauchsstelle, also an den Ofen führt und erst dort eine Abzweigung, also Gabelung der einphasigen Stromleiter vornimmt.

Die Entfernung der einphasigen Leiter voneinander wird praktisch durch die Herddistanzen gegeben, und darin sind gerade die Mehrphasenöfen den Einphasenöfen überlegen, da letztere durch die untere Stromanklemmung und die Distanzierung der separaten Herde voneinander ungünstigere elektrische Verhältnisse schaffen.

Wir werden die praktisch angewendeten Distanzen mehrherdiger Öfen bei Besprechung der Dimensionen der Apparate kennen lernen und können hier nur beifügen, daß die Phasenverschiebung mit Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Momente bei großen Aggregaten folgenden Wert ergeben kann: Bei 50 Perioden und 35 000 bis 40 000 Amp. pro Phase ist es in einem Dreiphasensystem möglich, mit einer Herdspannung von 85 bis 90 Volt eine Phasenverschiebung $\cos \varphi = 0{,}8$ zu erhalten, und das ist immerhin noch eine sehr brauchbare und wirtschaftlich durchaus verwendbare Größenordnung, die nichts Schreckhaftes an sich hat. Die Herdbelastung beträgt hierbei 2700 bis 3000 effektive KW, eine ganz bedeutende Belastung, die aber, wie gesagt, weiter steigerungsfähig ist und auch sicher später noch erheblich überschritten wird, wenn erst andere Faktoren, die rein praktische Bedeutung haben, wie die Chargierungsfrage und die Hitze über dem Ofen, ihrer rationellen Lösung zugeführt worden sind. Sicher ist, daß die Phasenverschiebung diese weitere Entwicklung ebensowenig hemmen wird, wie sie die Erreichung dieser hohen Stufe hindern konnte, wenn auch ängstliche Fachmänner von jeher gerade in der Phasenverschiebung den Hemmschuh der Entwicklungsmöglichkeit gesehen haben.

Wir haben erörtert, daß die Belastungsgrenzen des Herdes abhängen von der Spannung, und daß diese sich heute in der Praxis zwischen 40 und 90 Volt bewegt, daß ferner die Belastung abhängt von der Stromstärke, wobei man bis zu einer maximalen Stromstärke von 40 000 Amp. per Herd vorgeschritten ist. Weiter haben wir gesehen, daß für die Belastung des Elektrodenquerschnittes 9 bis 10 Amp. pro Quadratcentimeter infolge des Elektrodenmaterials als obere Grenze gegeben sind und daß an 1 bis 2 Amp. pro Quadratcentimeter als der unteren Grenze,

bei welcher noch Carbid gemacht werden kann, festgehalten werden muß. Wir müssen nun weiter sehen, welchen Einfluß Spannung und Stromstärke auf den Elektrodenkonsum ausüben, um in jedem einzelnen Falle zu wissen, welche Dispositionen am vorteilhaftesten sind. Je höher die Spannung, um so höher ist im allgemeinen Elektrodenkonsum und Rohmaterialverbrauch. Dasselbe gilt von der Stromdichte: je höher die Stromdichte, um so mehr Elektrode wird beim Ofenprozeß verzehrt. Die beiden Kraftkomponenten bewirken also bei ihrer Steigerung beide dasselbe. Die Spannungserhöhung scheint durch eine Zerstäubung und mechanische Absprengung kleiner Teilchen diese Wirkung auszuüben, während die größere Stromdichte die Elektroden mehr erhitzt und durch diese höhere Temperatur einmal den Luftabbrand begünstigt und sodann im Herd selbst infolge seiner höheren Temperatur die chemische Abnutzung der Elektroden unterstützt. Nach dieser Erkenntnis sind, wie wir schon erwähnt haben, niedrig gespannte Herde mit großem Querschnitt der Arbeitselektrode die günstigste Disposition, und tatsächlich geben auch diese die allerbesten Resultate sowohl in bezug auf Ausbeute wie Elektrodenkonsum und Materialverbrauch. Allein sie sind nur mit Gleichstrom rationell anwendbar, da bei Wechselstrom die Phasenverschiebung ihre Anwendung für größere Belastungen hindert. Damit ist eigentlich die ganze Sachlage klar vorgezeichnet. Will man bei Anwendung von Wechselstrom die Vorteile großer Öfen genießen, die in der Einfachheit von Apparatur und Stromführung, den geringen Investitionen und in der leichten Handhabung des Betriebes liegen, so muß man den etwas größeren Elektrodenkonsum und Materialverbrauch in Kauf nehmen, und da in der Praxis der Wechselstrom der viel häufiger vorkommende Fall ist, so ist auch die Disposition einer Kombination von hoher Spannung des Herdes mit hoher Stromdichte der Elektroden durchaus am Platze. In der Praxis liegt die angewandte Stromdichte je nach der Herdbelastung zwischen 3 und 6 Amp. pro Quadratcentimeter, entsprechend 50 bis 90 Volt. In jedem einzelnen Falle kann aber innerhalb dieser Grenzen nur ein genaues Studium der Verhältnisse entscheiden, wie zu disponieren ist. Sicher ist, daß in den Alby-Einphasenöfen das Prinzip der Niederspannung mit geringer Stromdichte vorherrscht. Dabei sind sie, um der Phasenverschiebung und den Schwierigkeiten der unteren Stromanklemmung auszuweichen, an Ofenaggregate mit kleinerer Herdbelastung gebunden. Das Dreiphasensystem (Type Jajce) dagegen hat vorwiegend große Spannung mit großer Stromdichte zur Ausbildung gebracht und dabei die Kraftkapazität eines Ofens mit drei Herden bis auf 12000 PS gesteigert. Wir werden später bei Besprechung der Weiterentwicklung dieser Öfen und dem Kampf der Systeme sehen, daß die Stromfrage noch in einer anderen Beziehung von wesentlicher Bedeutung ist, und wenden uns zunächst zu den Prinzipien, die für den Bau der Apparate für große Herdbelastung maßgebend sind.

Ofendimension und Konstruktion.

Durch den Elektrodenquerschnitt ist im allgemeinen die Form des Herdes bestimmt, da, wie wir schon in der Einleitung gesehen haben, die elektrische Erhitzung in ihrer Wirkungssphäre nicht durch die Ofenwandungen, sondern durch die Elektrodenanordnung und Stromverhältnisse bedingt ist. Der zwischen oberer und unterer Elektrode begrenzte Raum ist das Arbeitsfeld, das sich nach den Seiten nur sehr mäßig ausbreitet, ganz unabhängig davon, wie im übrigen die um diese Zone herumliegenden Materialschichten durch Ofenwandungen eine Abgrenzung finden. In dieser Zone herrscht die hohe Temperatur, außerhalb derselben nimmt sie rasch ab, ausgenommen dort, wo sich das Reaktionsgut ausbreiten kann, und so kommt es, daß an den Wandungen, wenn diese weit genug von der elektrischen Erhitzungszone entfernt sind, gar keine abnormen Temperaturen, also auch keine übermäßigen Beanspruchungen vorhanden sind.

Im Anfang der jungen Industrie, als man das Wesen des neuen Erhitzungsmittels noch nicht eingehend kannte, hat man geglaubt, es bedürfe ganz spezieller feuerbeständiger Ofenwandungen und einer außerordentlich starken Ofenverspannung, um dem Massendruck dieser hohen Temperaturen standhalten zu können, und demnach hat man die Apparate gebaut. So sehen wir Öfen entstehen mit außerordentlich kräftigem und feuerbeständigem Futter, mit einer mächtigen Einbindung als Bandage, die derjenigen der stärksten Öfen gewöhnlicher Erhitzungsarten entspricht. Alle diese Anstrengungen sind unangebracht gewesen; denn ist der Ofen zu eng dimensioniert, so daß das Ofenfutter innerhalb der elektrischen Erhitzungszone sich befindet, so gibt es kein Material, das der Temperatur und dem chemischen Angriff dieser Zone dauernd Widerstand zu leisten vermag. Die einzige in Betracht kommende Ausnahme bietet vielleicht die Elektrodenkohle, die aber ebenfalls durch chemischen Angriff oder durch Luftabbrand von außen zerstört wird. Immerhin ist die Elektrodenkohle als Schachtauskleidung in der ersten Zeit oft zur Anwendung gekommen. Obschon die Wandungen einige Zeit haltbar blieben, hatten sie den Nachteil, daß die Kohle den elektrischen Strom leitet. Diese leitende Wandkohle ist es hauptsächlich, welche zur Blockbildung der älteren Öfen wesentlich beigetragen hat, indem die Elektrizität statt direkt von der Elektrode zum Ofenboden, zur Wand überging und die Arbeitselektroden derart durch die Leitung des Apparatfutters aus dem Ofenschacht herausgetrieben wurden, so daß die Abkühlung der Bodenzone viel leichter eintreten konnte. Diese Öfen, in der Regel zu eng dimensioniert und mit Kohle als Wandauskleidungsmaterial, waren zwar haltbar im Sinne eines Dauerbetriebes, aber nur deshalb, weil in ihnen am Boden ein Block sich bildete und die Arbeitselektrode in der Regel in der oberen Hälfte arbeiten mußte, da wo die Mischung in dem auf-

gesetzten Trichter sich frei bewegen konnte, so daß das Produkt den Ofen quasi nur als Sammelstelle benützte, während der Prozeß eigentlich oberhalb stattfand. Das ist natürlich kein auf die Dauer rationelles Verfahren, und vor allem läßt sich auf diesem Prinzip eine Entwicklung im Sinne der Arbeit in großen und benachbarten Herden nicht denken, wenn diese Öfen auch bei kleinen Belastungen einen technischen Betrieb gestatteten. Es ist also zunächst ein Haupterfordernis jedes guten Ofens, daß die Wandauskleidung nicht aus stromleitendem Material bestehe. Sodann aber, und das ist die Hauptsache, soll die Schachtwandung so weit von der elektrischen Schmelzzone entfernt sein, daß sie außerhalb deren Erhitzungsbereichs sich befindet. Sowie diese Bedingung erfüllt ist, hält jedes feuerfeste Material als Ofenfutter, und dies ist nun beim elektrischen Ofen relativ leicht zu erreichen, weil, wie gesagt, der Wirkungsbereich der elektrischen Schmelzzone ein sehr begrenzter ist. Etwa ein Meter im Umkreise des Elektrodenprofils ist eine zerstörende Wirkung der hohen Innentemperaturen auf die Wandung schon ausgeschlossen, und daher ist die Forderung der Verlegung derselben außerhalb des Bereichs der elektrischen Schmelzzone durchaus berechtigt und praktisch ohne übermäßige Aufwendungen durchführbar. Eine weitere Tatsache ist die, daß der Ofenschacht, insofern mit einer gewissen Minimalbelastung in ihm gearbeitet wird, für die rationelle Stromausnutzung nicht zu weit dimensioniert sein kann; denn wenn er auch tatsächlich, der Belastung entsprechend, Mischungsmasse und elektrische Schmelzzone zu weit umgrenzt, so bilden die zwischen Ofenwand und Reaktionszone sich anhäufenden halbgaren Krusten die eigentliche Abgrenzung. Auf diesem Prinzip beruht die Möglichkeit der Anwendung von mehrherdigen Öfen ein und derselben Dimension für ganz variable Kräfte. Ein Aggregat von 12000 PS kann z. B., ohne in seiner Leistung irgendwie Schaden zu nehmen, richtige Elektrodendispositionen vorausgesetzt, sehr gut und sogar dauernd für nur 4000 PS verwendet werden, trotzdem er eigentlich für diese Kraft als überdimensioniert anzusehen ist. Der Ofenquerschnitt verengert sich eben von selbst bei Zurückgehen der Belastung, indem die Massen ausfrieren und die Ofenwandungen dicker werden, und darin ist eher ein günstiges, als ein schädliches Moment gelegen. Jeder Ofen, der als zu groß angesprochen wird, besitzt eigentlich nur eine zu dicke Wandung und das ist für die Stromausnützung und Ofenarbeit überhaupt kein Nachteil. Auf denselben Anschauungen beruht die Anwendung einer rationellen Verspannung der Apparatwandungen. Sind sie vom Schmelzherd entsprechend weit weg, so können sie den sich in ganz normalen Grenzen haltenden Ofendrucken durch einfache Verspannungen standhalten. Sind sie zu nahe, so helfen keine auch noch so starke Bepanzerungen, weil in dem Bereich dieser hohen Temperaturen der Schmelzzone alles, was diese einzuengen droht, einfach herausgepreßt wird, oder aber der Ofen hilft sich dadurch, daß er

seine Massen in die Höhe treibt und herauswälzt. Man darf also mit einem Wort bei der Dimensionierung elektrischer Öfen dem Schmelzherd keinen großen Zwang antun, sondern man weicht den Hauptschwierigkeiten aus, indem man sich aus dem Wirkungskreis der Schmelzzone entfernt und die Wandungen dort aufführt, wo der Prozeß ohne sie einfach in einem Mischungshaufen eingebettet in seiner Ausbreitung der Massen zum Stehen kommt. Wenn man dazu aus Erfahrung weiß, daß ungefähr ein Meter von dem Elektrodenprofil weg diese Bedingung erreicht ist, so sind die richtigen Dimensionen solcher Öfen nicht schwer aufzustellen.

Für mehrherdige Öfen kommt nun noch die Anwendung einer richtigen Elektrodendistanz dazu, und in dieser Beziehung haben die Erfahrungen folgendes ergeben: Der Elektrodenabstand ist im allgemeinen so zu wählen, daß bei jeder vorkommenden Spannung ein direkter Übergang der Elektrizität von Elektrode über Mischung zur benachbarten Elektrode nicht stattfindet. Darin verhalten sich nun natürlich die verschiedenen Prozesse sehr verschieden, weil die Leitfähigkeit der Mischung nicht bei allen die gleiche ist. Außerdem ist zu bemerken, daß auch der Feuchtigkeitsgrad der Mischung in dieser Hinsicht einen Einfluß besitzt. Der Übergang der Elektrizität von Arbeitselektrode zu Arbeitselektrode ist schon bei Distanzen von 2 bis 3 m bei Carbid nicht mehr bedeutend. Auch die Form der Elektroden ist dabei nicht gleichgültig, und wir kommen in diesem Zusammenhang dann auf die Schachtform der Öfen überhaupt zu sprechen. Zunächst sei hier auf die gebräuchlichen Elektrodenformate hingewiesen. Die Elektrodenfabriken stellen den elektrothermischen Industrien Einzelkohlenelektroden von maximal $400 \times 400 \times 1600$ mm zur Verfügung. Die gebräuchlichsten Typen sind aber weit geringeren Querschnittes, und zwar hat sich die alte Form von $250 \times 250 \times 1500$ mm immer noch als den Anforderungen entsprechend erwiesen, daneben sind die verschiedensten Dimensionen teils in Gebrauch, teils in Vorschlag gekommen. Neben der erwähnten Form ist auch die Dimension $250 \times 350 \times 1500$ mm oft anzutreffen. Die Elektrodenfabriken richten sich in bezug auf die Formate und deren Bearbeitung ganz nach den Erfordernissen der Industrie und kommen hauptsächlich, was die Kopfbearbeitung zur Anbringung der Fassung anbetrifft, den Wünschen in weitestem Maße entgegen; aber in bezug auf Dimensionen konnten sie natürlich mit der Entwicklung der Belastung der Herde und den dazu nötigen Elektrodenquerschnitten nicht Schritt halten. Das einfachste wäre selbstverständlich, wenn pro Herd nur eine Elektrode angewendet werden müßte, die den ganzen Strom von 40 000 Amp. aufnehmen könnte. Aber Profile von 1 qm und mehr können die Elektrodenfabriken nicht herstellen, weil die technischen Schwierigkeiten heute noch nicht überwunden sind, um solche Blöcke auch genügend haltbar zu machen. So waren die Carbidfabrikation und die ihr verwandten Industrien, die größere Belastungen in ihren Öfen

zur Anwendung brachten, gezwungen, zur Herstellung von Paketen, d. h. zur Verbindung mehrerer Elektroden zu einem Ganzen in einem Fassungsrahmen, zu schreiten. Diese Herstellung von Elektrodenbündeln hat ebenfalls ihre eigene Technik entwickelt, die eng zusammenhängt mit der Ausgestaltung einer brauchbaren Fassung als Stromzuleitung. Die Elektrodenfabriken haben natürlich neben rechteckigen Querschnitten auch runde und ovale hergestellt. Es sei aber hier gleich vorausgeschickt, daß nur die rechteckige Form sich endgültig behaupten konnte und daß auch nur diese sich zur Zusammenstellung von Elektroden zu Paketen eignet. Dementsprechend ist die Umgrenzung der Bündel wieder eine rechteckige, und zwar gewöhnlich eine langgestreckte, insofern hauptsächlich nur die einreihige Verbindung vieler Einzelelektroden zur Anwendung kommt. Bei ganz großen Belastungen ist dann allerdings auch die zweireihige Anordnung zu wählen. Die größten im Betrieb ausprobierten Pakete bestehen aus 16 Elektroden 250 × 250 × 1500 mm. Sie besitzen ein Gewicht ohne Fassung von 2500 kg. Diese Pakete können Stromstärken von 40 000 Amp. und darüber einem einzigen Schmelzherd zuführen. Sie sind aus zwei Reihen zu je acht Elektroden angeordnet und besitzen daher bei einer Höhe von 1500 mm einen rechteckigen Querschnitt von 2000 × 500 mm. Die Hauptfront dieses Paketes beträgt also 2000 mm, und wenn mehrere Herde im selben Ofenmassiv arbeiten, so sind passend diese Hauptfronten zueinander parallel, und dadurch ist auch die Form des Ofenschachtes oder Kanals gegeben.

Ofenschachtform.

Bei den kleinen Öfen hat man früher neben der rechteckigen auch die runde Form angewendet, weil die Einkleidung und Verspannung in einfacher Weise zu erzielen war. Bei den großen Aggregaten sind ebenfalls Tendenzen in dieser Hinsicht aufgetreten, ohne daß sie sich behaupten werden. Es ist hier ausdrücklich zu betonen, daß ein Vorzug in der Ofenform ganz allgemein nicht besteht; denn sowohl in einem runden, wie in einem rechteckigen Querschnitt wird die Erhitzung im Ofeninnern nicht durch die Wandform, sondern durch die Paketprofile der Elektroden und die Belastungsverhältnisse bedingt. Wir haben gesehen, daß jede Einzwängung des elektrischen Herdes durch Ofenwandungen nicht angängig ist, weil der Prozeß sie da, wo sie seiner Einflußsphäre zu nahe kommen, herausdrückt oder aufzehrt. Sind sie weit genug von der elektrischen Wirkungszone weg, so ist es ganz gleichgültig, wie die Apparatform im übrigen gehalten ist. Es ist wohl richtig, daß bei einem runden Ofen die Verspannung oft in einer einfacheren und wirksameren Weise angebracht werden kann, als bei einem rechteckigen, aber die großen Herdbelastungen führen zu derartigen Dimensionen, daß gerade die Verspannung der runden Öfen, die doch dem rechteckigen Querschnitt der Stromeinführungselektrode Rechnung

tragen müssen, viel komplizierter wird. Der runde Ofen muß, da er sich dem rechteckigen Querschnitt der Elektroden in bezug auf ökonomische Ausdehnung nicht anschmiegen kann, teilweise zu sehr großen Dimensionen führen, und es zeugt von der nicht klaren Beherrschung der Materie, wenn solche Vorschläge auch heute noch hin und wieder für große Öfen auftauchen. Es kann dabei nicht genug betont werden, daß die elektrische sich von der gewöhnlichen Erhitzungsart wesentlich unterscheidet und demgemäß auch die Ofenform sich eben dieser Eigenart, in diesem Falle der Form der Stromeinführungselektrode anpassen muß, weil sie die Wirkungszone der hohen Temperatur, sei sie nun durch Widerstands- oder Lichtbogenerhitzung erzeugt, abgrenzt. Könnten wir runde Formate von Elektrodenpaketen in einfacher Weise herstellen, was außerdem eine runde Fassungsform verlangen würde, so wäre auch der runde Ofen gegeben. Da dies aber in einfacher Weise nicht möglich ist und der letztere sonst keine ökonomischen Vorteile bietet, so ist die weitere Entwicklung der Apparate sicher in der rechteckigen Form der Querschnitte zu suchen, wozu noch kommt, daß die in Einführung befindlichen Verbesserungen zur Absaugung der Reduktionsgase natürlich bei einer rechteckigen Ofenform weit günstigere Dispositionen schaffen, als bei einer runden. Es ist jedenfalls sicher, daß die letztere, Spezialfabrikationen und kleine Öfen ausgenommen, für die elektrische Erhitzung in Niederspannungsöfen in Zukunft abgetan ist.

Bei mehrherdigen Öfen reihen sich also parallele Elektrodenpakete im selben Kanalschacht aneinander, und es handelt sich nun darum, den Elektrodenabstand zu bestimmen, der die günstigste praktische Arbeit ergibt. Wir haben gesehen, daß die Phasenverschiebung die Elektroden möglichst nahe aneinander disponiert haben möchte, während die Materialleitung im Ofen, d. h. der direkte Übergang des Stromes von Elektrode zu Elektrode die Forderung einer Weiterdistanzierung stellt. Diese letztere Tendenz wird noch dadurch unterstützt, daß der Ofen, seiner Belastung entsprechend, einen gewissen Materialeintritts- und Reaktionsraum verlangt. Wenn er diesen nicht erhält, wenn der Ofenquerschnitt und speziell der Mindestquerschnitt zwischen den Elektrodenpaketen nicht groß genug ist, so gelangt zu wenig Mischung in den Schmelzherd und dieser wird infolgedessen überhitzt, der Ofen kommt ins Dampfen. Wohl ist eine gewisse Toleranz im Querschnitt durch die Geschwindigkeit des Eintretens der Reaktionsmassen gegeben, aber auch in dieser Hinsicht ist doch eine bestimmte Raumgröße für einen ruhigen Dauerbetrieb unerläßlich. Die richtige Elektrodendistanz in einem gemeinsamen Kanalschacht ist jedenfalls diejenige, welche sich aus der Wirkung jedes einzelnen Elektrodenpaketes im selbständigen unabhängigen Herd ergibt. Daher kann eine Entfernung, welche der doppelten Distanz der Elektrode von den Ofenwandungen entspricht, als Elektrodendistanz genommen werden. Dieser Abstand ergibt bei Öfen von 2000 bis 3000 KW Herdbelastung etwa 2 bis 3 m, und die Erfahrung

hat gezeigt, daß diese Entfernung auch durchaus den Betriebserfordernissen entspricht. Wir dürfen bei der Wirkung der Elektrodendistanz nicht übersehen, daß der richtige Querschnitt des Ofenschachtes auch zu einer ausgiebigen Entgasung beiträgt. Die Hauptgase treten allerdings unmittelbar an den Elektroden selbst auf; aber gerade bei großen Distanzen hat es sich gezeigt, wie wohltuend die Ablenkung der Entgasung auf die zwischen den Paketen liegenden etwas eingesenkten Materialmassen auf den ganzen Ofenprozeß einwirkt. Dazu kommt noch eine weitere Bedeutung für den Bestand des Ofens selbst. Es bilden sich in der Mitte zwischen den einzelnen Elektrodenpaketen, also zwischen den Herden, erstarrte Brücken, die dem Ofen eine gewisse Festigkeit als innere Verspannung geben, die die äußere wesentlich unterstützen. Weiter wird durch die große Elektrodenentfernung erreicht, daß die Herde, speziell bei großen Öfen, ganz selbständig arbeiten. Die Forderung eines gemeinsamen Zentralsumpfes, wo alle geschmolzenen Massen im Ofeninnern einen einzigen See bilden, spielt bei großen Aggregaten keine Rolle. Es ist im Gegenteil vorteilhaft, wenn jeder Herd für sich allein bleibt, also mit dem anderen in seinem flüssigen Produkt nicht kommuniziert. Nur so können die großen Abstichmassen mehrherdiger Öfen in einfacher Weise bewältigt werden, indem z. B. bei einem Dreiphasenofen an drei Abstichbrüsten, deren Entfernung mit der Elektrodendistanz ungefähr übereinstimmt, abgestochen werden kann, und zwar, wenn es sein muß, sogar gleichzeitig. Andererseits ist es natürlich gut, mit der Distanz nicht über das notwendige Maß hinauszugehen, da dadurch nicht nur das Ofenmassiv viel größer wird, sondern auch die Phasenverschiebung und elektrischen Investitionen sich bedeutend erhöhen.

Es taucht nun noch die Frage auf, wie viele Elektrodenpakete nebeneinander in einem Kanalschacht untergebracht werden können. Sie müssen dabei nicht verschiedenen Phasen angehören, sondern es dürfen auch mehrere Pakete gleicher Phase und auch Gleichstrom in Parallelpaketen verwendet werden. Da ist zu sagen, daß man in bezug auf die Zahl der Pakete sich nur von rein praktischen Gesichtspunkten leiten lassen muß. Es kann ein Ofenkanal so viele Bündel aufnehmen, wie man disponieren will, und wir haben gesehen, daß z. B. ein Doppeldreiphasenofen, bestehend aus sechs Paketen zu 4000 PS Maximalbelastung, sich im Betriebe bewährt hat. Eine Steigerung der Belastung ist durch Aneinanderreihung derselben ohne weiteres zulässig, aber es bleibt zu berücksichtigen, daß die Hitze und Rauchbelästigung der Arbeiterschaft durch die Öfen, so lange sie offen betrieben werden, es notwendig machen, daß man eine Unterteilung vornimmt und sich bei offenen Aggregaten mit der Aufstellung von 12000 bis 24000 PS-Öfen begnügt.

Kehren wir nach dieser Abschweifung zurück zur Ofenform, so müssen wir noch kurz auf die Verringerung der Schachtprofile bei

einigen Öfen und deren Zweckmäßigkeit eingehen. Die einherdige Albytype zeigt durchgehend einen rechteckigen Schachtquerschnitt, der sich gegen den Boden zu verengert. Bei den zur Anwendung kommenden geringen Herdbelastungen von 1000 und 1500 PS ist diese Verengerung zur Erhöhung des Carbidsumpfes und der Platzersparung für die Anbringung der unteren Stromführung ganz zweckmäßig. Der höhere Carbidsumpf erleichtert das rasche Ausfließen des Produktes. Bei größerer Belastung der Herde und speziell bei mehrherdigen Öfen, die eine untere Stromabklemmung nicht kennen, ist aber diese konische Form ohne Vorteil, sondern ergibt sogar konstruktive Schwierigkeiten. Sie ist daher dort wegzulassen. Der Schacht ist im Gegenteil ganz genau in Form eines rechteckigen Kastens zu bauen, eine Form, die für die Verspannung und die Aneinanderreihung der Herde die günstigsten Dispositionen ergibt. Dabei ist zu betonen, daß die große Produktion solcher Öfen einen höheren Carbidsumpf so wie so bedingt, und wenn der Schacht konisch wäre, so würde derselbe wahrscheinlich eher zu hoch hinaufsteigen. Wir sehen also, daß mit steigender Belastung die Öfen die einfachsten äußeren Formen annehmen und weit genug dimensioniert sein müssen, so daß im rechteckigen prismatischen Schacht jeder Arbeitsherd für sich unabhängig Platz hat und sich entwickeln kann, ohne mit seiner Stromarbeit die Zone der Wandungen zu erreichen. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, so ist ein solcher Ofen unzerstörbar, ein Dauerofen, dessen Wandungen eben nur eine korrekte äußere Verkleidung der Stromherde bilden.

In diesem Zusammenhange müssen wir nun noch kurz auf die Tiefe des Ofenschachtes eingehen. Dieselbe hängt natürlich in erster Linie davon ab, ob niedere oder höhere Spannung zur Anwendung kommt, also ob flache oder hohe Arbeitsherde im Schacht sich bilden sollen. Der Unterschied ist aber nicht sehr groß, da die Schachttiefe der im Betrieb befindlichen Öfen nur zwischen 1,2 und 2,0 m variiert. Es ist ausdrücklich vor einer größeren Tiefe bei Carbid zu warnen, weil der Arbeiter seine Deckarbeit nach dem Materialniveau im Ofen richtet und den Ofenschacht immer mit Material auffüllt. Bei zu tiefem Schacht besteht daher die Gefahr, daß der Ofensumpf zu hoch steigt, d. h. daß eine größere Blockbildung am Boden im Verlaufe des Betriebes unvermeidlich ist. Die Tiefe des Schachtes ist also quasi eine Grenze für die Herdarbeit nach oben, und sie soll 2 m nicht übersteigen.

Ofenboden.

Der Boden jedes Carbidofens, sei er einherdig oder mehrherdig, habe er untere Stromzuführung oder nicht, besteht aus einem Kohlenblock, weil allein die Elektrodenkohle sich als guter Stromleiter und sowohl chemisch als thermisch widerstandsfähig gezeigt hat. Dieser Kohlenblock wird durch die elektrische Arbeit vor allem bei einherdigen

Öfen angegriffen, oder durch Luftzutritt ausgebrannt. Es ist also ein weiteres Erfordernis, daß der Ofenboden, d. h. der in ihm eingebettete Elektrodenblock vor Luftzutritt geschützt werde oder durch Kühlungsvorkehrungen so weit abgekühlt bleibe, daß ein Luftzutritt kein Ausbrennen verursacht. Wie das in den einzelnen Fällen erreicht wird, können wir hier nicht genauer ausführen, da das in die Detailkonstruktion der Öfen hineinführt, und diese ist für die einzelnen Ofentypen verschieden. Es ist aber gerade mit Rücksicht auf die Abnutzung des Bodens hier auf einen Unterschied des Bestandes einherdiger gegenüber mehrherdigen Öfen hinzuweisen. Bei einherdigen Aggregaten mit unterer Stromanklemmung ist das Ausbrennen oder Aufzehren des unteren Elektrodenbodens gleichbedeutend mit seiner Zerstörung. Ein solcher Ofen muß ausrangiert werden, und deshalb sind auch die Einphasenöfen noch heute ausfahrbar, da entweder an der Stromanklemmung, an der Bodenkühlung oder am Boden selbst hin und wieder Reparaturen auftreten können. Beim mehrherdigen Ofen ohne untere Stromanklemmung ist die Gefahr des Ausbrennens des Bodens zwar gerade so vorhanden, aber sie ist dort für den Bestand desselben ganz ungefährlich. Der ausgebrannte Boden wird durch Carbid ersetzt, das infolge seiner guten elektrischen Leitfähigkeit im heißen Zustande dessen Funktion um so leichter übernehmen kann, als ja die Stromleitung zwischen den einzelnen Herden nicht allein durch den Boden erfolgt. Der Regenerierung durch den eigenen Prozeß entspricht auch eine analoge Erneuerung der Ofenwandungen, wenn diese aufgezehrt werden, sowie die selbsttätige Schließung der großen Abstichlöcher nach dem elektrischen Abstich. Dadurch wurden erst die großen mehrherdigen Aggregate zu Daueröfen, denen auch ein jahrelanger Betrieb nichts anzuhaben vermag, und das gibt ihnen im Kampf der Systeme einen gewissen Vorsprung, weil ihre Reparaturkosten sehr gering sind, während die einherdigen Systeme mit unterer Stromanklemmung immer eine Ofenreserve haben müssen, da hier nicht unwesentliche Reparaturen vorkommen.

Was die Verspannung der Öfen anbetrifft, so ist eigentlich das Wesentliche schon gesagt; sie unterscheidet sich bei genügender Dimensionierung der Apparate nicht von jeder anderen Verspannung. Gewöhnlich erhalten die Öfen Wandverkleidungen aus Blech oder gußeiserne Panzer, die dann in geeigneter Weise durch gegenseitig verschraubte Traversen, oder von außen durch Streben gestützt werden. Für den Bestand großer elektrischer Öfen ist es wichtig, daß die Seiten- von der Hauptfrontverspannung unabhängig bleibt, daß also dem Ofenmassiv eine gewisse Bewegungsfreiheit gelassen wird. Treibt der Ofen, so daß sich die Verstrebung als nicht ausreichend erweist und der Kanalschacht für die Ofenarbeit selbst zu eng erscheint, so kann diese Unzulänglichkeit leicht unter Aufrechthaltung des Betriebes durch Weiterherausrücken der alten oder Anbringen einer neuen Verspannung

behoben werden. Es ist in dieser Hinsicht jegliche Ängstlichkeit auszuschalten, denn keine andere Erhitzungsart ist so tolerant und weiß sich so sehr den Verhältnissen selbst anzupassen, wie die elektrische, trotzdem sie bedeutend höhere Temperaturen erzeugt und ganz andere Prozesse realisiert.

Das Anfahren der Öfen.

Bevor wir auf den eigentlichen Ofenbetrieb und seine Resultate eingehen, wollen wir kurz erwähnen, unter welchen Bedingungen ein großer elektrischer Ofen, sei er nun einherdig oder mehrherdig, angefahren werden muß. Hier ist zu betonen, daß er mit der maximalen Kraft bei geringstmöglicher Spannung in Betrieb gesetzt werden soll, damit die Hitzewirkung in dieser Anfahrperiode so groß ist, daß trotz der Anwärmung des Ofenmassivs eine Blockbildung, d. h. Einfrieren des ersten Produktes nicht eintritt. Die niedrige Spannung wählt man, um in der ersten Zeit mit der Schmelzarbeit am Boden zu bleiben. Es ist falsch, einen Ofen allmählich und mit höherer Spannung unter Chargierung in Betrieb zu setzen, weil so unfehlbar eine Blockbildung eintritt, die sich oft erst drei Tage nach dem Anfahren fühlbar macht. Es müssen die Elektrodenquerschnitte, um die Temperaturwirkung zu erhöhen, eher über- wie unterlastet werden. Wird diese Bedingung eingehalten, zusammen mit gewissen Vorkehrungen für die Anfahrmischung, so liefert ein solcher Ofen schon nach 6 bis 8 Stunden Betrieb ein durchaus gutes Handelsprodukt, und seine Leistung steigt nun stetig während der ersten 6 bis 8 Tage, nach welchem Zeitpunkt er zur vollen Produktion seiner thermischen Arbeit kommt. Die Überlastung der Pakete für die Anfahrperiode wie die niedere Spannung braucht dabei nicht länger als etwa 48 Stunden anzuhalten, da gewöhnlich in dieser Zeit die Anheizung des Ofenmassivs bei Carbid durchgeführt ist und eine Gefahr der Blockbildung nicht mehr besteht.

Gleich wie beim Anfahren muß auch bei Wiederinbetriebsetzung nach längeren Stillständen vorgegangen werden. Ein mehrherdiger großer Ofen kann ohne Gefahr für seinen Bestand 8 bis 14 Tage oder noch länger außer Betrieb bleiben, nur müssen beim Wiederanfahren dieselben Vorsichtsmaßregeln wie beim ersten Anfahren eingehalten werden. Er muß also bei maximaler Amperebelastung, möglichst geringem Elektrodenquerschnitt und niedriger Spannung wieder in Betrieb gehen, damit die Herde durch große Hitzeentfaltung bei Festhaltung der Elektrode in einer bestimmten Ofenschachttiefe rasch auf ihre volle Temperatur kommen, und dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in der ersten Zeit wenig chargiert und sofort nach Betriebsaufnahme mit dem Aufbrennen der Abstichlöcher begonnen wird.

Der offene Ofenbetrieb selbst hat gegenüber dem Blockbetrieb außer der Abstichbehandlung keine wesentlichen Änderungen erfahren. Die Chargierung erfolgt genau so wie beim Blockbetrieb durch schaufel-

weises Zuwerfen des Materials von Hand, nur daß bei großen Aggregaten ein Chargierpodium rund um den Ofen herum in der Höhe des oberen Schachtrandes angebracht ist und zur Herbeischaffung der Materialmassen mechanische Transporteinrichtungen häufig vorgefunden werden, die aber mancherorts abgeschafft wurden, weil sie den speziellen Bedürfnissen nicht angepaßt waren. Das wichtige Erfordernis einer automatischen Chargierung ist aber auch heute trotz der großen Materialmassen noch nicht realisiert und wird wohl erst im Zusammenhange mit der Ausnutzung der Ofengase seine Lösung finden. Die Hitzebelästigung der Arbeiter und die Beanspruchung der Stromleitungen sind speziell bei höherer Spannung und mehreren Herden gegenüber dem Blockbetrieb nicht zurückgegangen; was der offene Lichtbogen beim alten Verfahren verursachte, wird jetzt durch die Verbrennung bedeutenderer Gasmassen bewirkt. Es ist jedenfalls daran festzuhalten, daß nicht etwa die Phasenverschiebung und andere elektrische Bedingungen einer Steigerung der Belastung über 3000 KW pro Herd eine Schranke setzen, sondern die Hitzebeanspruchung und Rauchplage über dem Ofen zusammen mit der Chargierung sind hier die hindernden Hauptmomente. Dabei kann man aber ruhig sagen, daß eine Notwendigkeit einer weiteren Belastungssteigerung für Carbid vorläufig nicht besteht.

Betriebsresultate.

Wir kommen nun auf die Resultate des Abstichbetriebes zu sprechen, und damit auf die Resultate großer elektrischer Schmelzöfen überhaupt.

Die Rohmaterialverbräuche des Abstichbetriebes (immer Öfen über 1000 PS vorausgesetzt) bewegen sich bei den verschiedenen Systemen und Belastungen innerhalb folgender Grenzen.

Verbrauch pro Tonne verpacktes Carbid.

	Koks	600	bis	700	kg
oder	Anthrazit	640	„	700	„
„	Holzkohle	800	„	950	„
	Kalk	920	„	1050	„
	Elektroden	10	„	40	„

Was zunächst den Kohlenverbrauch anbetrifft, so sehen wir, daß er gegenüber dem Blockbetrieb ganz gewaltig zurückgegangen ist, was, wie früher erwähnt, der Eliminierung des Ausbrennens der Kohle zuzuschreiben ist. Auf dem Ofen erfolgt ja immer noch ein gewisses Ausbrennen derselben; aber das ist bei großen Herdbelastungen infolge des gesteigerten Materialumsatzes von viel geringerer Bedeutung.

Der Kalkverbrauch ist ebenfalls zurückgegangen gegenüber dem Blockbetrieb, wenn auch nicht so bedeutend.

Der Elektrodenkonsum ist wesentlich gesunken, zeigt aber eine sehr weite Variation, was mit der Arbeit der verschiedenen Öfen und ihren Belastungen zusammenhängt.

Die Ausbeute der Abstichöfen variiert zwischen 5,4 bis 6,3 kg per Kilowatt-Tag als Leistungsmittel größerer Perioden. Die Grenzziffern nach unten betreffen mehr die kleinen Einphasenöfen. Diese geben zwar in der ersten Zeit ebenfalls bis 6 kg Ausbeute, sie gehen jedoch später infolge teilweiser Verschlackung zurück und können sogar unter 5,4 kg per Kilowatt-Tag sinken. Die Grenzziffer nach oben wird wohl dauernd nur bei Holzkohlenbetrieb erreicht, während die großen Öfen mit Anthrazit und Koks als Kohlenmaterial zwischen 5,7 und 6,0 kg Ausbeute geben. Dabei genügt eine Belastung von 1000 KW pro Herd schon, um diese günstigen Ziffern zu erreichen. Die größeren Belastungen zeitigen also weder in bezug auf Ausbeute, noch in bezug auf Rohmaterialverbrauch und Elektrodenkonsum eine Besserung der Ofenleistung. Im Gegenteil, die Rohmaterialziffern gehen bei höherer Spannung, wie wir gesehen haben, eher etwas hinauf. Ihr Vorteil liegt wie gesagt in der großen Vereinfachung der Apparatur, in den geringen Ofen- und Gebäudeinvestitionen, der einfachen Manipulierung von Rohmaterial und Produkt, und der Arbeitersparnis.

Betriebsstörungen.

Gehen wir etwas näher auf die Störungen und die Behebung derselben bei Abstichöfen ein. Die wirksame Behandlung der Hauptschwierigkeit, der Blockbildung, ist durch die genaue Beschreibung der Abstichverfahren schon erledigt und kann hier übergangen werden. Weitere Störungen hängen mit der Erzielung eines guten Produktes zusammen. Das Carbid als Handelsware muß eine gewisse „Literfähigkeit" besitzen, d. h. es soll mindestens 305 Liter Gas bei 0^0 und 760 mm pro Kilogramm ergeben. Es ist nun natürlich der Betrieb nie genau auf diesen Gasgehalt einzustellen, sondern es fallen Abstiche mit weit höherem Gasgehalt an; daneben sind aber auch wieder solche mit geringerer Literigkeit unvermeidlich. Im allgemeinen variiert bei jedem Betriebe der Gasgehalt der Abstiche innerhalb 20 bis 25 Litern und es ist Sache des Werkführers, darauf zu achten, daß die unterste Grenze der Literigkeit eben noch die erforderliche marktfähige Ware ergibt. Die Mischung soll also so gestellt sein, daß von vornherein als Mittel eher ein etwas besseres Carbid anfällt, damit auch die zeitweilig auftretenden weniger gashaltigen Abstiche noch Handelsware sind. Wenn nun in der richtigen Zusammensetzung der Mischung oder im Ofenbetrieb selbst Fehler liegen, so manifestieren sie sich durch das Auftreten von unterliterigem Carbid. Der Gasgehalt der Abstiche sinkt unter 300 Liter und kann eventuell, wenn nicht rasch eingegriffen wird, selbst bis auf 200 Liter zurückgehen. Solches Produkt wird

beim Ausfließen schon an der Dünnflüssigkeit und der geringen Temperatur erkannt. Beim Zerschlagen des erstarrten und abgekühlten Abstiches fällt seine lehmige Bruchfarbe als Kennzeichen sofort auf.

Als Grund des Auftretens von gasarmem Carbid ist hauptsächlich eine unrichtige Zusammensetzung des Rohmaterials oder eine Entmischung im Ofen anzugeben. Das Produkt stammt aus einer zu kalkreichen Mischung, es ist durch geschmolzenen Kalk verdünnt. Diesem Übelstande wird durch Steigerung der Kohlenrate und vor allem durch direktes Zusetzen von Kohle in die Schmelzzone bald abgeholfen. Am Ofen selbst manifestiert sich das zu kalkreiche Rohmaterial durch ruhigen Ofengang, Einsinken der Mischungskrater und Tiefstand der Elektroden. Die Darstellung von unterliterigem Carbid infolge zu kalkreicher Mischung führt zu einer Verflüssigung des Ofeninhaltes und infolgedessen zu einer großen Ausbreitung des Schmelzgutes, zu einem Auswaschen des Ofens, das oft bei Verschlackung direkt zur raschen Entfernung dieser Schlacken angewendet wird.

Das Gegenteil der kalkreichen Mischung, die kalkarme oder kohlenreiche Mischung, kann verschiedene Störungen herbeiführen. Auch hier kommt es oft zu großen Mengen von unterliterigem Carbid. Wenn das Material nicht richtig eingestirrt wird, so führt eine kohlenreiche Mischung zu Ansätzen um die Elektrode herum, die aus hochliterigem Carbid mit Kohleneinschlüssen bestehen. Zwischen diesen Krusten, die stark stromleitend sind, sickert dann der geschmolzene Kalk durch und kommt ins Produkt, während die Kohle als nicht schmelzbar nicht durchgelassen wird. Infolge dieser Entmischung im Ofen wird das Carbid allmählich gasärmer, trotzdem genügend Kohle vorhanden ist. Diese Störung zeigt sich, im Gegensatz zu den Symptomen der überkalkten Mischung, am Ofen durch seinen unruhigen Gang und starkes Dampfen, dann durch Hochstehen der Elektroden und Anwachsen der Krater um sie. Sie unterscheidet sich also sofort und vom bloßen Anblick von der anderen Erscheinung. Sie wird rasch durch Einstirren und direkten Zusatz von Kalk behoben.

Wird fortwährend gut eingestirrt, so äußert sich die Überkohlung in dem höheren Gasgehalt, der Zähflüssigkeit und breiigen Konsistenz der Abstiche und ist ebenfalls durch Kalkzugabe in den Herd und Korrektur der Mischung bald zu eliminieren.

Neben diesen Störungen, die eine Folge unrichtiger Materialzusammensetzung oder Entmischung des Ofengutes sind, können nun ähnliche Unregelmäßigkeiten durch unrichtige Verarbeitung des Ofengutes auftreten. Sie sind aber nur bei kleineren Belastungen der Ofenherde noch merkbar, da bei großen Kraftmengen der Materialumsatz so gewaltig ist, daß lokale Einflüsse ganz verschwinden. Darauf ist zurückzuführen, daß für den Abstichbetrieb mit großen Belastungen das Korn der Mischungsbestandteile sehr grob gewählt werden kann. In dieser Beziehung hat derselbe wohl gründlich Wandel ge-

schaffen, da er die feine Körnung gänzlich verlassen hat. So wird bei großen Abstichöfen nur mit einem ganz groben Kalk und Kohle gearbeitet, was wesentlich mit zu den günstigen Materialverbrauchsziffern beiträgt. Dazu gibt das grobe Materialkorn eine ausgezeichnete Entgasung, was dann bei Ausnutzung der Ofengase von wesentlicher Bedeutung ist.

Neben den eben besprochenen Vorfällen, die eine Folge der unrichtigen Zusammensetzung der Mischung außerhalb oder innerhalb des Ofens sind, kommen nun noch Unregelmäßigkeiten vor, die mit unrichtiger Strom- und Elektrodenbelastung zusammenhängen. Wir haben schon den Fall erwähnt, daß eine zu kleine Stromdichte, oder anders ausgedrückt, ein zu großer Elektrodenquerschnitt Blockbildung und halbgares Carbid entstehen läßt. Der Prozeß ist in diesem Falle nicht vollständig und gründlich durchgeführt und die Erscheinung zeigt sich dadurch, daß einmal das Produkt in seinem Gasgehalt sehr ungleichmäßig und gewöhnlich zu niedrig ist. Es tritt eine erhöhte Blockbildungstendenz auf, während im Produkt kleine Partikelchen von unverbrauchter Kohle sich finden, die man daran erkennt, daß der Gasrückstand (Kalkschlamm), schwarze Punkte aufweist. Das Carbid ist dabei im Vergleich zu der angewandten Kohlenrate schwach, d. h. es kann zwar marktfähige Ware sein, aber der Gasgehalt ist gegenüber der angewandten Kohlenmenge zu niedrig. Obige Erscheinung tritt bei ungenügender Belastung des Herdes ein, und es ist daher wichtig, daß die Abstiche zur Aufrechterhaltung eines glatten und ökonomischen Betriebes auf den Gasgehalt geprüft, und daß die Rückstände der Vergasung untersucht werden. Dabei zeigt oft der bloße Augenschein, ob Fehler in der Stromarbeit vorliegen. Zu Kohleneinschlüssen neigt hauptsächlich der Anthrazitbetrieb, weil er den Kohlenstoff in dichter Form bekommt, mit einem spezifischen Gewicht, welches sein Eindringen in das flüssige Magma begünstigt. Die anderen Kohlensorten haben als spezifisch leichter weit weniger diese Tendenz. Bei ihnen tritt im Gegenteil mehr eine Entmischung im Ofen selbst zutage, die wieder beim Anthrazitbetrieb viel seltener ist. Jedenfalls sind die Störungen des normalen Prozesses, bestehen sie nun im Auftreten von Entmischungen im Herd oder von Kohleteilchen im Carbid, möglichst sofort zu beheben, will man ein unrationelles Arbeiten oder unangenehme Beanstandungen des Produktes vermeiden. Die Behebung liegt in der Änderung der Elektrodendisposition unter Anwendung größerer Stromdichten (eventuell auch höherer Spannung), d. h. in der Einhängung kleinerer Pakete.

Kraftvariation.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen behandeln wir kurz die Empfindlichkeit der Öfen in bezug auf Kraftvariation. Die technische Carbiderzeugung muß ja in der Disposition der Ofenanlagen auch

auf solche Vorfälle Rücksicht nehmen und zwar sprechen wir hier nur von den größeren Schwankungen, die auf längere Zeit eintreten. Kleine Variationen oder solche, die nur wenige Stunden dauern, erfordern keine speziellen Maßnahmen. Die wenigsten Wasserkräfte sind sogenannte konstante Kräfte; sie variieren im Gegenteil häufig sehr bedeutend je nach der Jahreszeit. Oft ist die Winterkraft kleiner als die Sommerkraft, infolge einer teilweisen Einfrierung im Sammelgebiete, oft ist umgekehrt die Sommerkraft geringer als die Winterkraft, wegen lang anhaltender Trockenheit und Versiegen der Quellen. Dazu kommen natürlich auch Störungen bei den elektrischen Stromerzeugern, die zu Betriebsreduktionen führen. Eine gute Fabrikation muß diesen Verhältnissen Rechnung tragen und solche Variationen ohne wesentliche Prozeßbeeinflussung durchmachen. Der Blockbetrieb war in dieser Hinsicht sehr einfach zu leiten, weil er durch Ein- oder Ausschalten von Ofengruppen sofort der neuen Stromdisposition angepaßt war, ohne daß diese im übrigen den Gang der anderen Aggregate alteriert hätte. Der Abstichbetrieb, der mit bedeutend weniger Öfen arbeitet, muß aber mit dem Einfluß dieser Kraftschwankungen auf den Prozeß selbst rechnen und sich demselben anpassen können. Die Fabriken, die mit kleinen Einphasenapparaten arbeiten, helfen sich ebenfalls in der Weise, daß sie größere Variationen durch Ein- oder Ausschalten von Öfen beherrschen. Werke dagegen mit einem oder zwei Öfen, also mit großen Aggregaten, müssen diese Schwankungen in ihnen selbst aufnehmen, und sie sollen in der Lage sein, rasch und ohne große Umstände die Herdbelastung, eventuell die Elektrodendisposition zu variieren, wenn nicht die unangenehmen Erscheinungen des Dampfens, der Blockbildung, der Entmischung im Ofen, das Auftreten von Kohlenteilchen im Abstich die Folge der geänderten Situation sein soll. Da stehen nun den großen Öfen zwei äußerst bequeme Mittel zur Verfügung, die allein oder kombiniert allen Variationen gewachsen sind. Einmal kann die Transformatorendisposition so getroffen werden, daß die Anwendung verschiedener Spannungsstufen durch einfache Umklemmung möglich ist. Die Öfen gehen daher bei Niederwasser mit geringerer Spannung unter Beibehaltung der Elektrodenquerschnitte, also der Stromdichte. Auf die Phasenverschiebung wird man hierbei, wenn die Entlastung nur durch den Wassermangel bedingt ist, keine Rücksicht nehmen, da alle Maschinen im Betrieb bleiben können und es gleichgültig ist, ob ihre ökonomische Ausnutzung eine gute sei oder nicht, weil Wasser zur vollen Arbeit so wie so fehlt. Die Transformatoren sind nun leicht derart einzurichten, daß sie für drei bis vier Spannungsstufen sich eignen und daß die Umschaltung keinen größeren Zeitverlust als 10 bis 15 Minuten erfordert. Nach dieser Zeit ist also der Ofen für die neue Kraftdisposition bereits wieder betriebsbereit und das genügt natürlich in der Praxis vollständig. Neben der Umschaltung der Transformatoren hat man es noch in der Hand, die elektrischen Generatoren mit niederer Spannung

gehen zu lassen, und dadurch den Wirkungsbereich der Anpassung wesentlich zu erweitern.

Als zweites Mittel kommt die Variation der Paketdimension in Betracht. Ist man nicht durch Änderung der Spannung allein in der Lage, sich der geänderten Kraftdisposition am Ofen voll anzupassen, sei es, daß ein Maschinendefekt vorliegt, sei es, daß sich die Spannungsvariation nicht als ausreichend erweist, so müssen Elektrodenpakete mit anderem Querschnitt verwendet werden. Diese Maßnahme erfordert allerdings schon bedeutend mehr Zeit und vor allem einen großen Elektrodenpaketbestand. Der Wechsel eines großen Paketes am Ofen bedarf etwa 30 Minuten, und es ist also bei einem Dreiphasenofen möglich, in längstens ein bis zwei Stunden das Einsetzen neuer Pakete durchzuführen, um mit dieser Methode den neuen Stromverhältnissen Rechnung zu tragen. Auch diese Zeit darf praktisch als vollständig ausreichend bezeichnet werden. Wir sehen also, daß in bezug auf Kraftvariation nicht nur Apparatbestand, sondern auch Betrieb und rationelle Arbeit mehrherdiger Öfen den Anforderungen sehr gut gewachsen sind, und zwar ebensogut wie einherdige Aggregate. Die mehrherdigen besitzen dann dadurch einen Vorteil, daß sie überhaupt nie stillgelegt werden müssen. Nichts ist für die Haltbarkeit eines elektrischen Ofens so zerstörend, wie eine länger andauernde Betriebseinstellung. Jeder Ofen muß, wenn diese Stillegung mehr als vier bis sechs Wochen andauert, vollständig wieder neu aufgebaut werden, und das ist natürlich mit großen Kosten verbunden, ganz abgesehen von dem Kraftverlust beim Wiederanfahren eines neu montierten Aggregats.

Zu den regelmäßigen Störungen, die infolge der Elektrodenabnutzung im Betriebe auftreten, gehört der Elektrodenwechsel. Einige Werke stellen hierbei die Öfen ganz ab, also nicht nur den vom Wechsel betroffenen Herd, sondern auch die anderen mit diesem zusammenarbeitenden, gleichgültig, ob es ein- oder mehrherdige Aggregate sind. Es ist klar, daß diese Ausschaltung, wenn sie mehrere Herde umfaßt, bedeutende Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Jedenfalls sind sie viel fühlbarer, als wenn die Ausschaltung nur auf den Herd beschränkt bleibt, dessen Elektrodenpaket zu wechseln ist. Dementsprechend versuchte man schon bald nach Einführung großer Kräfte, den Wechsel unter Strombelastung der benachbarten Herde vorzunehmen. Dies ist dann in einzelnen Fällen auch dauernd eingeführt worden, war aber in vielen anderen aus praktischen Gründen nicht möglich. Bei mehrherdigen Öfen, speziell bei Dreiphasenstrom, gelingt es sehr leicht, eine Phase zum Auswechseln des Paketes vollständig zu entlasten, während die anderen beiden weiter arbeiten. Nur müssen aus Rücksicht für die Stromerzeuger die Belastungen der im Betriebe bleibenden Herde stark reduziert werden. Der Vorteil der Auswechslung der Elektroden unter Strombelastung der anderen Herde liegt dabei nicht sowohl in einer Warmhaltung des Ofens, als vielmehr in einem Zeit-

gewinn, der darin besteht, daß man sofort nach dem Wechsel wieder in Vollbetrieb ist, ohne daß erst der ganze Maschinenapparat der Zentrale (Parallelschalten der Maschinen usw.) in Bewegung gesetzt zu werden braucht. Man ist aber in dieser Hinsicht meist von der Betriebsleitung der elektrischen Zentrale und auch von der Arbeiterschaft abhängig, und nur da, wo Kraftwerk und Carbidfabrik in einer Hand vereinigt sind und die Arbeiterschaft willig ist, ist der Elektrodenwechsel unter Strombelastung der anderen Phasen durchzuführen. Die Schließung der Öfen zur Gasverwertung und die Anwendung höherer Strombelastung schafft auch in dieser Hinsicht Wandel, insofern die Hitzebeanspruchung über dem Ofen für die beim Elektrodenwechsel beschäftigten Arbeiter in Wegfall kommt. Es ist natürlich auch bei weiterer Steigerung der Herdbelastung für den Betrieb nicht gleichgültig, ob beim Wechsel eines Herdes von 6000 PS gleich der ganze Ofen von 18000 PS ausgeschaltet werden muß oder ob er wenigstens mit 8000 PS weitergeht. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß infolge des geringen Elektrodenkonsums geschlossener Öfen der Wechsel viel seltener wird, also auch dessen Unzukömmlichkeiten nicht so empfunden werden. Jedenfalls ist der Gewinn an Betriebskonstanz bei Wechsel unter Strombelastung der benachbarten Phasen bei großen Herden ein sehr erheblicher. Im übrigen bedeutet der Elektrodenwechsel außer einem Zeitverlust und dem entsprechenden Produktionsentgang für den Ofenbetrieb keinerlei Schwierigkeiten. In der Zeit von maximal einer Stunde Stillstand kann der Ofeninhalt nie derart abkühlen, daß dies fühlbar wäre. Die großen Öfen sind auch für längere Stillstände in dieser Beziehung nicht empfindlich, während kleinere Herde gerade dadurch wesentlich ungünstiger beeinflußt werden.

Neben den besprochenen Betriebsstörungen müssen wir noch kurz auf Verunreinigungen eingehen, die in anderer Weise ins Carbid gelangen, als durch ungünstige Stromdisposition und Arbeit des Ofens. Es sind dies Verunreinigungen, die durch das Abstechen selbst im Produkt auftauchen können. Sie kommen zum Teil von nicht rein gehaltenen Abstichtiegeln und -Löchern, zum Teil von einer zu weit gehenden Herausholung des Produktes aus dem Ofen. Es ist möglich, speziell bei den großen Abstichöffnungen, die durch das elektrische Aufbrennen entstehen, daß außer dem garen Carbid durch ein zu nachdrückliches, also zu weit gehendes Stirren, auch unverbrauchte Mischung in den Tiegel entleert wird, und das ist natürlich zu vermeiden. Eine sorgsame Überwachung wird diese Vorkommnisse verhindern oder sofort an dem Abstich konstatieren und diesen letzteren zur Spezialaussortierung bringen.

Abstichmanipulation.

Viel einfacher wie bei der Blockarbeit gestaltet sich beim Abstichbetrieb die Manipulation des Produktes. Wir haben gesehen, welche

Abstichmethoden angewendet werden. Das Carbid fließt in offene Tiegel, die gewöhnlich aus gußeisernen Platten bestehen; es wird in ihnen in den Kühlraum gefahren, ausgehoben, kommt nach 24stündigem Auskühlen direkt, wie es sich im Tiegel als Brot geformt hat, zum Zerschlagen, Zerkleinern und Verpacken und ist damit auch schon fertige Handelsware. Eine Aussortierung findet beim Zerschlagen und auf den Sortiertischen der Granulatoren nur ganz oberflächlich statt, sie ist also in keiner Weise zu vergleichen mit dem zeitraubenden Aussuchen der guten Ware beim alten Blockbetrieb. Die einfache Manipulierung der Abstiche ist der Reinheit des ausfließenden Produktes und seiner geringen Wärmekapazität zu verdanken. Das Carbid, in die Gußtiegel ausgeflossen, erstarrt sofort oberflächlich unter Bildung einer harten Kruste, so daß die Abstiche schon nach einer halben bis einer Stunde ausgehoben werden können. Die geringe Wärmekapazität bedingt weiter eine mäßige Wärmeausstrahlungsfähigkeit, und so kommt es, daß trotz der sehr gewaltigen Abstichmassen die Belästigung durch die strahlende Hitze derselben eigentlich keine ins Gewicht fallende Bedeutung hat. Die Größe der Brote bewegt sich bei kleinen Abstichöfen zwischen 150 und 400 kg, während große Öfen solche bis zu 800 kg Gewicht in einem Auslaufe liefern. Es ist aber auch bei den großen Aggregaten der Betrieb so zu leiten, daß regelmäßig nur Abstiche von 500 bis 600 kg anfallen, da schwere Blöcke viel mühsamer zu transportieren und zu zerschlagen sind.

Beim Zerschlagen und Granulieren von Carbid entsteht ein in größeren Fabriken recht bedeutendes Quantum Staub und Abfall, die meist dem Ofenprozeß wieder zugeführt werden. Die Menge dieses Kalkstaubes variiert zwischen 3 und 12 Proz. der Produktion. Sie hängt natürlich wesentlich von den Brechern und von der Kleinheit des Kornes, auf das granuliert wird, ab, und zwar wächst sie unverhältnismäßig mit der Feinheit der erzielten Ware, so daß bei einer Totalgranulation des Stückcarbids auf ein Korn von 2 bis 4 mm der Staubanfall bis zu 20 und selbst 30 Proz. beträgt. Wenn dieses Material nicht in die Öfen zurückgeführt werden muß, sondern eine andere Verwendung finden kann, so ist dies sehr empfehlenswert, denn der Staubzusatz begünstigt den Ofenprozeß in keiner Weise. Er ist wohl in kleinen Dosen angebracht als Korrektur bei überkohlter Mischung und zu hohem Gasgehalt des Carbids, aber sonst ist er wegen seiner leichten Verflüchtigung die Quelle starker Rauchentwicklung und wirkt in dieser Beziehung sehr ungünstig. Der spezifische Einfluß des Kalkstaubes auf das Produkt ist noch nicht genügend studiert. Es scheint ihm aber auch hier eine gewisse Rolle zuzukommen, da hauptsächlich der sogenannte Schmull, ein schmutziger gelber Schlamm, der auf dem Wasser der Acetylenerzeuger schwimmt, von ihm herkommen soll. Dieser Schmull ist zurückzuführen auf die Existenz organischer Verbindungen im Carbid, die durch den Kalkstaub in dasselbe eingeführt werden.

Das mindergrädige Carbid unter 290 Liter Gas wird in der Regel ebenfalls granuliert und, wenn es im Gasgehalt zu niedrig ist, dem Ofenprozeß wieder zugeführt. Gewöhnlich ergibt aber auch ein unterlitriges Carbid noch ganz zulässige Feingranulierungen, da die Toleranz des Gasgehaltes bei kleinkörnigem Produkt wesentlich größer ist, als diejenige des Stückcarbids.

Elektrodenfassung und Stromführung.

Bevor wir auf die weitere Entwicklung der Industrie und der Ofensysteme eingehen, müssen wir noch kurz die Fassungsfrage und Stromführungsdisposition berühren. Die Elektrodenfassung ist einer der wichtigsten Teile einer Carbidanlage, und die neuen großen Öfen mußten, bevor sie lebensfähige Gestalt annahmen, gerade diesen Hilfsapparaten ihr Hauptaugenmerk schenken. Beim alten Blockbetrieb, wo gewöhnlich nur einzelne Elektroden in einem Ofen arbeiteten, war die Elektrodenfassung und Stromzuführung eine sehr einfache. Es sind zwar schon dabei verschiedene Vorschläge für Fassungen zur Ausführung gelangt, die aber im wesentlichen nichts anderes brachten, als daß Kupfer- oder Eisenlamellen in passender Weise seitlich an den Elektrodenkopf, der zu einem reinen Kontakt glatt bearbeitet war, angeschraubt wurden. Zur Begünstigung eines gleichmäßig guten Kontaktes und als elastisches Element wurde gewöhnlich zwischen Elektrode und Fassungslamelle eine 1 bis 2 mm starke Graphitpaste mit oder ohne Drahtnetz eingeschaltet. Die Elektroden wurden bei der Ofenarbeit bis ungefähr auf 30 cm an diese Fassung heran abgenutzt und dann ausgewechselt. Der verbleibende Teil, etwa 50 bis 60 cm lang, kam als Elektrodenstummel auf die Halde und wurde entweder vermahlen und zur Tiegelausbesserung oder für andere, z. B. Heizzwecke, verwendet. Andere Konstruktionen der Fassung zielten dahin, ein kontinuierliches Nachschieben zu ermöglichen, um keinen Stummelanfall zu haben. Die Elektroden sollten also vollständig ausgenutzt und die Fassung geschont werden. Dies wurde durch speziell geformte Elektroden erreicht, deren Enden ineinandergreifen. Aber gerade diese letzteren Vorschläge, die doch bei einem kontinuierlichen Prozeß entschiedene Vorteile bieten würden, sind durch die großen zusammengesetzten Pakete, die für hohe Belastungen allein in Frage kommen, ganz aussichtslos geworden, da natürlich hier die Schwierigkeiten des Nachschiebens durch die Vielheit der Elektroden sehr erhebliche sind.

Beim Abstichbetrieb großer Öfen, wo die Flammentfaltung eine viel intensivere ist und die Elektrodenkontakte auch mehr beansprucht werden und deren Überwachung im Betriebe durch den Paketverband erschwert ist, muß natürlich die Fassung bedeutend besser, zuverlässiger und einen guten Kontakt garantierend ausgestaltet sein. Die Lösung der Frage ist in der Anwendung wassergekühlter Gußbacken gefunden worden, und fast alle Fabriken arbeiten heute mit solchen Elektroden-

fassungen, die den Paketen entsprechend zu ganzen Kühlsystemen vereinigt sind. Dabei ist mehr als bei einer einzelnen Elektrode auf einen guten Kontakt zwischen Fassung und Kohle Wert zu legen, also eine außerordentlich vorsichtige Bearbeitung des Elektrodenkopfes und präzise sorgfältige Montage unerläßlich. Durch diese Kühlung wird der Kontakt auch unter einer starken Erwärmung des Stromüberganges nicht leiden. Neben der seitlichen Anbringung dieser Gußbacken am Elektrodenkopf, nach Art der alten Einzelelektrodenfassung, ist auch die Verlegung des Kontaktes auf die horizontale Kopffläche des Paketes, also die Herstellung eines Kopfkontaktes eingeführt worden und hat sich im Betriebe bewährt. Außer durch die Fassung selbst sind dann die Pakete noch durch Einhüllung in eiserne Mäntel oder andere Verkleidungen gegen den äußeren Luftabbrand geschützt. Die ganze Paketformierung, die Bearbeitung der Elektroden, die Aneinanderreihung derselben und die Aufsetzung der Fassung, sowie die Anbringung der Schutzhülle bedarf einer sehr sorgfältigen Überwachung und längeren Erfahrung, um für gegebene Stromverhältnisse die günstigsten Resultate zu erreichen und Betriebsstörungen auszuschließen. Was die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Fassung anbetrifft, so darf, auch wenn letztere gekühlt ist, in der Regel nicht über 7 bis 8 Amp. pro Quadratcentimeter Auflage gegangen werden; gewöhnlich wird der Übergangskontakt so dimensioniert, daß die Belastung 4 bis 6 Amp. beträgt. Die Kupferzuleitungen zur Fassung wurden bei großen Öfen mit 0,5 bis 1 qmm pro Ampère angenommen, und in diesen Grenzen sind auch jegliche Störungen infolge kurzer Überlastung vermieden.

Neben der Ausbildung der Kontaktdispositionen sind infolge der Entwicklung und Einführung großer Öfen auch die Stromzuführung zur Fassung, die Elektrodenaufhängung und die Anlagen für den raschen, störungslosen Elektrodenwechsel vollständig umgestaltet und den technischen Anforderungen entsprechend geändert worden. Es ist leicht einzusehen, daß eine Stromzuführung mit flexiblen Kabeln für 30 000 bis 40 000 Amp. pro Elektrodenpaket eine ganz andere Disposition erfordert, als eine solche für 3000 Amp. In bezug auf die Ausbildung derselben ist hauptsächlich zu bemerken, daß bei dreiphasiger Zuführung bei ganz großen Aggregaten, wo 120 000 Amp. in einem kompakten Kabelsystem an den Ofen geführt werden müssen, infolge des Stromdurchganges und der Ofenarbeit Erschütterungen, Vibrationen und Schwingungen der Kabel auftreten, die spezielle Vorkehrungen für die Isolierung der blanken Leitungen notwendig machen, da sonst katastrophale Kurzschlüsse eintreten. Diese Vorkehrungen sind um so notwendiger, als auch die Staubentwicklung und mechanische Fortschleuderung von Mischungsteilchen über dem Ofen bei großer Herdbelastung sehr ins Gewicht fallen.

Was die Regulierung der Elektrodenpakete, das Einstellen auf eine bestimmte Stromstärke und Spannung anbetrifft, so erfolgt dies

durch motorisch betriebene Windwerke. Die alte Elektrodenregulierung der Blocköfen und kleineren Abstichöfen geschah meist durch automatisch wirkende Elektromagnete. Diese Einrichtung ist bei den großen Öfen wieder durch die Handregulierung ersetzt worden, aber der Arbeiter dirigiert nicht direkt das Windwerk, sondern nur den motorischen Antrieb, indem er das Ein- und Auskuppeln besorgt. So ist es möglich, daß auch bei den größten Aggregaten von 12000 bis 24000 PS ein Mann die ganze Anlage regulieren kann. Ebenso wie für das Windwerk, sind auch für das Aus- und Einfahren der Elektrodenbündel motorische Antriebe vorgesehen. Die größten Pakete wiegen samt Fassung und Aufhängung etwa 10000 kg, und das ist natürlich mit den alten Elektrodeneinrichtungen von 400 bis 500 kg nicht zu vergleichen. In der konstruktiven Durcharbeitung der Aufhängung und ihres maschinellen Mechanismus liegt ein großer Teil Arbeit zur erfolgreichen Entwicklung und Beherrschung großer Öfen.

Andere Ofensysteme.

Es ist hier der Ort, kurz auf andere Ofensysteme einzugehen, die eine frei und zentral über dem Schmelzherd hängende Elektrode nicht besitzen, sondern die letztere seitlich am Ofen in denselben hineinführen. Es sind viele Vorschläge in dieser Hinsicht gemacht und teilweise ausgeführt worden, ohne daß sie aber eine größere Bedeutung erlangt hätten. Das hängt vorzugsweise damit zusammen, daß die seitliche Anbringung der Elektroden nicht in der Richtung der allgemeinen Ofenentwicklung liegt. Ein guter Betrieb und hauptsächlich die Beherrschung großer Strommassen, also größerer Pakete bedarf mit Rücksicht auf die Stromerzeuger einer absolut präzisen und raschen Regulierung, und dieser Forderung konnte bis heute nur die hängende Elektrode, die zentrisch über dem Herd gelegen ist, genügen. Deren seitliche Zuführung ist wohl nur für Öfen unter 1000 PS dauernd im Betrieb gewesen, und mit den größeren Belastungen konnte sie der Entwicklung nicht mehr folgen.

Die Unmöglichkeit der seitlichen Elektrodeneinführung über 1000 PS Belastung hinaus beruht auf zwei prinzipiellen Einschränkungen, die wohl auch in der Zukunft kaum technisch überwunden werden könnten.

Die erste besteht in der limitierten Länge der Elektroden. Die Fabriken stellen heute Elektroden bis zu 1,60 m Länge dar; darüber hinaus ist man wegen der Bruchgefahr nicht gegangen, so vorteilhaft sonst längere Elektroden für die Ökonomie der Prozesse wären. Wenn nun auch successive haltbare, längere Elektroden mit der Zeit praktisch in Verwendung kommen werden, so ist es doch sicher, daß dieselben nur für zentrale, hängende Stromeinführungen sich eignen, da die Bruchgefahr bei seitlicher Anordnung unverhältnismäßig viel größer ist. — Die beschränkte Elektrodenlänge engt bei seitlicher Einführung des Stromes

in den Ofen den Wirkungsbereich ein, d. h., die Belastungsgrenze des Ofens steht mit der Elektrodenlänge in einem gewissen Zusammenhang. Außerdem ist für die Konstruktion und Haltbarkeit der Schachtwandungen die seitliche Elektrodeneinführung ein für größere Belastungen unüberwindliches Hindernis. Wir haben bei Besprechung der Ofenkonstruktion und -verspannung gesehen, daß die Wandungen dann haltbar sind, wenn die elektrischen Schmelzherde genügend weit von ihnen entfernt sind. Die beschränkte Elektrodenlänge zeitigt nun bei seitlicher Einführung die unangenehme Begleiterscheinung, daß diese Schmelzherde nach Maßgabe der Elektrodenregulierung und -abnutzung gegen die Ofenwandungen vordringen, und dies würde sicher bei höheren Belastungen eine baldige Zerstörung derselben verursachen.

Die zweite Einschränkung liegt in der Hantierung kompakter Pakete. Sie ist bei seitlicher Einführung in den Ofen, wenn das Elektrodengewicht samt Fassung auf 4000 bis 5000 kg ansteigt, derart kompliziert, daß auch dieser Grund gegen eine Entwicklungsfähigkeit der Öfen mit seitlicher Elektrodeneinführung spricht.

Deshalb können wir auch hier von einer ausführlichen Beschreibung der Anordnung und des Betriebes solcher Öfen absehen, die im übrigen, was die Herdarbeit anbetrifft, ganz gleiche Dispositionen ergeben.

Was von der seitlichen Elektrodenzuführung gilt, ist auch von den amerikanischen Öfen (Horry) mit beweglicher Sohle zu sagen. Dieselben stellen eigentlich einen kontinuierlich arbeitenden Blockofen dar, da das Produkt wie bei diesen geputzt werden muß, wenn es auch andererseits kontinuierlich entfernt wird. Auch diese Apparate sind wohl nie in der Belastung des Herdes über 500 bis 800 PS gekommen, da die konstruktiven Schwierigkeiten das ausschließen und die Massenproduktion inzwischen in den großen Öfen mit zentral hängenden Elektroden in derart einfacher Weise gelöst ist, daß das Bedürfnis einer mechanischen Abführung des Carbids aus der Bildungszone durch einen beweglichen Ofenboden nicht mehr vorhanden ist. Dieses System mußte aber doch der Vollständigkeit halber hier erwähnt werden, weil es eine Zeitlang in Amerika ausschließlich in Verwendung stand, gleichzeitig sei aber hervorgehoben, daß auch die Amerikaner beginnen, große Ofenaggregate mit hängender Arbeitselektrode in ihren Betrieben einzuführen.

In diesem Zusammenhange müssen wir auch die Aussichten der Transformatoröfen ohne Arbeitselektrode kurz berühren. Es läßt sich natürlich nie voraussehen, wie sich ein bestimmtes Erhitzungsprinzip in der Folge entwickeln kann, und das gilt auch von der Bedeutung der Transformatoröfen. Heute wissen wir nur, daß, so bestechend auch der Wegfall jeglicher Arbeitselektrode ist, doch der Weiterentwicklung der elektrodenlosen Erhitzung in den Transformatoröfen große Schwierigkeiten entgegenstehen. Als solche sind hauptsächlich konstruktive Bedenken, neben der Phasenverschiebung und einer einfachen Regulierung

der Öfen schwer ins Gewicht fallend. Öfen mit 500 bis 800 PS können zwar auf diese Weise betrieben werden, aber jede Kraftsteigerung führt zu neuen Schwierigkeiten, die der Entwicklung hindernd in den Weg treten, und wenn man bedenkt, daß die anderen Systeme bereits zur Kraftbeherrschung von 3000 Kilowatt im Herd gekommen sind, so ist dieser Vorsprung wohl schwer wieder einzuholen, um so mehr, als die Elektrodenkosten bei wirklich guten Öfen nur noch 5 bis 10 ℳ pro Tonne Carbid ausmachen, und durch die bessere Arbeit der Öfen infolge Gasabsaugung und -ausnutzung sogar auf 2 bis 3 ℳ heruntergedrückt werden. Da lohnt es sich natürlich nicht mehr, wegen der Elektrodenkosten allein auf ein elektrodenloses System überzugehen, wenn dieses nicht in seiner Entwicklung überlegen oder wenigstens ebenso weit vorgeschritten ist, also Aggregate zur Verfügung stellen kann, die dieselbe Massenproduktion erzielen lassen. Bis die Transformatoröfen so weit sind, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diejenigen mit zentral hängender Elektrode ebenfalls bedeutende Fortschritte über den gegenwärtigen Stand hinaus gemacht haben werden, so daß jedenfalls ihre Konkurrenzierung durch die Transformatoröfen bei Carbid kaum wahrscheinlich wird.

Weiterentwicklung der Ökonomie der Carbidprozesse.

Der Stand der Ofenfrage kann heute in bezug auf die führenden Systeme kurz so charakterisiert werden, daß die am ökonomischsten arbeitenden Aggregate große Öfen mit Niederspannung sind, und zwar ganz unabhängig davon, ob es sich um einherdige oder mehrherdige Apparate handelt. Die einherdigen Öfen werden sich über 1600 PS im Herd nur dann entwickeln, wenn sie auf höhere Spannung und Amperebelastung übergehen. Dabei treten die Schwierigkeiten der unteren Stromführung mit erneuter Stärke hervor, und es ist die Weiterentwicklung der einherdigen Öfen, was die Größe anbetrifft, über diesen Grad hinaus kaum zu erwarten. Die mehrherdigen Aggregate haben sich von der Anwendung niedriger Spannung zu höherer Spannung und größerer Amperebelastung entwickelt und haben dabei in bezug auf Güte der Arbeit, vor allem Elektrodenverbrauch, etwas eingebüßt, dagegen die Investitionskosten der Anlage bedeutend herabgesetzt und den Betrieb wesentlich vereinfacht. Dazu haben die betreffenden Fabriken gelernt, mit bedeutend größeren Belastungen in einem Herd zu arbeiten, was von ausschlaggebender Bedeutung für die Einführung der elektrischen Erhitzung für andere Betriebe und Prozesse ist. Andererseits haben diese großen Ofenbelastungen neue Anregung und neue Ziele in bezug auf die Ökonomie des Carbidprozesses selbst gebracht. Wir haben gesehen, daß die Chargierungsfrage bei großen Öfen einer dringenden Lösung harrt. Ebenso ist die Ausnutzung der Ofengase, die Verwendung des elektrischen Ofens als Kohlenoxydgenerator, bei den großen

Aggregaten bedeutend näher gerückt. Wohl sind auch schon bei den kleinen Öfen Versuche der Ableitung der Ofenhitze und des Rauches durch Absaugung der Gase ausgeführt worden und haben sich zum Teil auch praktisch bewährt, aber an eine wirtschaftliche Verwertung war dabei infolge der Vielheit von Öfen nicht zu denken. Bei großen Aggregaten treten die Gase in kompakten Mengen auf, und ihre rationelle Verwertung ist um so dringender, als mit ihr auch die Zulässigkeit einer weiteren Steigerung der Herdbelastung Hand in Hand gehen wird. Die Ausnutzung der Ofengase hängt zusammen mit der praktischen Anbringung einer haltbaren Decke und mit der gasdichten Einführung von Mischung und Elektrode, womit dann auch die kontinuierliche und automatische Chargierung ihre Lösung findet. Wenn wir also die Überlegenheit der Carbidofensysteme heute in bezug auf die zwei führenden Ofentypen, den einherdigen Alby-Ofen und den mehrherdigen Jaice-Ofen nicht entscheiden wollen, so kann man doch mit Rücksicht auf die Zukunft sagen, daß die rationelle Ausnutzung der Ofengase sicher für die großen mehrherdigen Aggregate günstigere Dispositionen gibt, und daß sie ihrer ganzen Anlage nach gezwungen sind, schließlich diese Gasausnutzung durchzuführen. Die Ofengase bestehen, wie wir gesehen haben, aus 60- bis 90prozentigem Kohlenoxyd, je nach der Reinheit des Kohlenstoffs der Mischung. Sie verbrennen bis jetzt unausgenutzt an der Elektrode und führen zu der Hitze und Rauchentwicklung über dem Ofen und zu dem bedeutenden Elektrodenverbrauch. Mit der Ofenschließung verschwinden diese Mängel. Diese ist einerseits reif, weil die Ofenarbeit stabil genug geworden ist, um eine konstante Mischungshöhe mit Leichtigkeit einzuhalten, und weil durch Blockbildung und Abstichschwierigkeit keine Störungen mehr zu erwarten sind; andererseits geben die großen Belastungen, kompakte Gasmengen, deren Abführung die Apparatur nicht allzusehr kompliziert, zum Unterschied von den niedergespannten Einphasenöfen. So können wir also sagen, daß der mehrherdige Ofen mit großer Belastung der gedeckte Ofen der Zukunft sein wird, weil er mit der Einfachheit der Anlage eine glatte Ausnutzung aller wirtschaftlichen Faktoren der Prozesse gestattet. Die Carbidofengase sind in erster Linie zum Brennen des Kalksteins bestimmt. Versuchsanlagen in dieser Richtung, und zwar im großen Maßstabe, sind bereits ausgeführt, und die endgültige Einführung ist, wie gesagt, im Zuge.

Auf die näheren Details der Lösung des Problems können wir hier nicht eingehen, da dieselben geheim gehalten werden.

Mit der Gasabsaugung, und darin liegt der weitere Ausblick der Bedeutung dieser Entwicklung, ist die Bahn zu noch größeren Belastungen der einzelnen Herde frei, und wenn dies auch nicht für den Carbidprozeß selbst notwendig oder auch nur erwünscht ist, so bleibt diese Mehrbelastung für andere Prozesse von allergrößter Wichtigkeit. Die rationelle Gewinnung der Ofengase bringt uns weiter, wie wir ge-

sehen haben, zum erstenmal eine billige Massenfabrikation von reinem CO, dessen Verwertung für chemische und thermische Prozesse eine weite Zukunft besitzt. Dabei ist das Gasabsaugungs- und -verwertungsproblem, einmal beim Carbid vollständig gelöst, auch erfolgreich bei einer ganzen Reihe anderer thermischer Prozesse auszuüben, was wiederum ihre Wirtschaftlichkeit derart steigert, daß sie konkurrenzfähig werden. Es ist also zu erwarten, daß die Carbidindustrie in dieser Hinsicht wieder der Pionier für andere Industrien werden wird, wie sie es bisher schon für eine ganze Reihe elektrothermischer Prozesse gewesen ist.

Ferrosilicium.

Die Darstellung des Ferrosiliciums, welches heute einer der wichtigsten Hilfsstoffe in der Eisen- und Stahlindustrie ist, hat ihre technische Entwicklung unmittelbar im Zusammenhang mit der der Carbidindustrie und Ofentechnik durchgemacht. Während der Carbidkrise um die Jahrhundertwende tauchte dieser Artikel zum erstenmal auf dem Weltmarkt auf, und zwar zunächst als niedrigprozentiges Ferrosilicium von 25 bis 40 Proz. Si-Gehalt. Noch niedrigere Marken waren auch früher schon bekannt und zum Teil im Hochofen in großen Mengen dargestellt worden, aber sie überschritten nie einen Si-Gehalt von 15 bis 18 Proz., weil ein Steigern desselben auf unüberwindliche Schwierigkeiten stieß, die erst die höhere Temperatur des elektrischen Ofens zu überwinden vermochte. Heute werden im elektrischen Ofen alle Siliciumgrade dargestellt, und zwar als bekannteste Markttypen 25, 50 und 75prozentiges und dann das Reinsilicium mit einem Gehalt von 95 bis 98 Proz. Silicium. Alle diese verschiedenen Stufen konnten sich im Verlaufe der Zeit allmählich auf dem Markt einbürgern, wobei die niedrigprozentigen Marken immer mehr und mehr durch die konzentriertere Form der höherprozentigen verdrängt werden, während das Reinsilicium seine Anwendungsmöglichkeiten wesentlich auf ganz anderen Gebieten sich zu verschaffen wußte.

Mit der Fabrikation von Ferrosilicium drang die thermische Elektrochemie in das Gebiet der Darstellung von Schwermetallen ein; denn der ganze Charakter dieses Materials stempelt es zu einer Ferrolegierung, die besonders in ihren niedrigprozentigen Marken, bei denen der Eisengehalt überwiegt, in Eigenschaft und Behandlung dem Eisen selbst sehr nahe steht und daher an Apparatur wie an Stromdisponierung und Betriebsführung Anforderungen stellt, wie sie dann die reinen Eisenprozesse und Ferrolegierungen erfordern. Darin liegt die eigentliche Bedeutung des Auftretens der Ferrosiliciumerzeugung als neues Anwendungsgebiet des elektrischen Ofens. Sie kann als Übergangsstufe von den Carbidprozessen zu den Metalllegierungen und reinen Metallprozessen bezeichnet werden.

A. *Rohmaterialien der Ferrosiliciumdarstellung.* Als Rohmaterialien für Ferrosiliciumerzeugung kommen neben den Elektroden, die natürlich in gleicher Weise hier zur Anwendung gelangen wie beim Carbid, Quarz, Kohle und Eisenspäne oder Eisenoxyde in Betracht. Mehr wie beim Carbid, dessen Prozeß eine gewisse Toleranz für Verunreinigungen hat, werden zu einer rationellen und glatten Fabrikation von Ferrosilicium im Großbetriebe sehr reine Rohmaterialien verlangt. Die Hauptverunreinigungen gehen hier bei guter Führung des Prozesses nicht ins Produkt, sondern sie führen zu Schlackenbildungen, die teilweise störend auf die Fabrikation einwirken, jedenfalls aber Stromverluste mit sich bringen. Immerhin darf auch hier gesagt werden, daß mit der Ofenentwicklung die höhere Belastung, d. h. die Anwendung großer Aggregate, wie beim Carbid die Zulässigkeitsgrenzen der Verunreinigungen erheblich erweitern konnte, und daß man vor allem gelernt hat, durch regelmäßige Schlackenflüsse sich der unangenehmen Verunreinigungen in einfacher Weise zu entledigen, wenn sie auch immer einen gewissen Stromverbrauch bedingen. Gerade das Vorhandensein dieser Schlackenflüsse ist das verbindende Glied, das zu den reinen Reduktionen von Schwermetalloxyden hinüberleitet, wo solche Schlacken ja immer auftreten müssen, wenn man eine kontinuierliche Darstellung der Metalle direkt aus Erzen durchführen will.

1. Quarz. Als Quarz eignet sich zur Ferrosiliciumdarstellung in der Regel nur reiner Stückquarz Der Quarzsand, reiner Flußsand, ist infolge der Hydratisierung wenig geeignet, da er zur Austreibung des Hydratisierungswassers einen ziemlich großen Mehraufwand an Energie verlangt. Es ist aber trotzdem denkbar, daß hin und wieder, wo örtliche Verhältnisse dazu zwingen, auch Quarzsand zur Anwendung kommen kann. Weitaus am häufigsten wird aber, wie gesagt, nur reiner Stückquarz verwendet, der entweder in massiven Steinlagern vorkommt, oder als Findlingsquarz in den Ablagerungen der Gletscher- und Flußläufe anzutreffen ist. Er soll möglichst rein sein, mit 96 bis 98 Proz. SiO_2, jedoch geht die Grenze des in der technischen Darstellung zur Anwendung kommenden Materials bis auf 90 Proz. zurück. Es ist zu betonen, daß unter 93 Proz. SiO_2 das Material schon sehr erhebliche Schwierigkeiten für eine Dauerfabrikation bietet, die hauptsächlich in einem starken Zurückgehen der Ausbeute sich dokumentieren und den Prozeß selbst, wenn er auch mit Mühe kontinuierlich aufrecht zu erhalten ist, doch sehr unlohnend gestalten. Es kommt aber auch hier bei Beurteilung, ob ein Quarz verwendbar ist oder nicht, hauptsächlich auf die Art der Verunreinigungen an. In dieser Beziehung sind in gleicher Weise wie beim Carbid MgO und Al_2O_3 als sehr störend zu bezeichnen, da diese Körper eine strengflüssige Schlacke geben, deren regelmäßige Entfernung aus dem Ofen bei größeren Massen nur mit bedeutenden Schwierigkeiten möglich ist.

Als dritter unangenehmer Begleiter ist der Kalk zu nennen, der ebenfalls zu Schlackenstörungen führen kann. Dagegen ist ein Eisengehalt und ein Gehalt an Alkalien ohne größeren Einfluß, während ein gewisser Mangangehalt, der hin und wieder auftreten kann, den Prozeß ungünstig beeinflußt und vor allem das Produkt als Stahlzusatz minderwertig macht.

2. Kohlenmaterial. Was über die Reinheit des Quarzes zu sagen war, gilt in noch erhöhtem Maße für die Reduktionskohle. Wie beim Carbid sind alle drei Kohlensorten, Holzkohle, Koks und Anthrazit, als Reduktionsmittel in Verwendung, aber es ist von vornherein klar, daß hier die Holzkohle einen bedeutenden Vorsprung besitzt vor jeder anderen Kohlensorte, weil sie rein ist, also keine Schlackenbildner enthält, und weil sie den Kohlenstoff in sehr gut verdaulicher Form als lockere Kohle besitzt. Sie gibt denn auch dort, wo sie verwendet wird, einen ausgezeichneten, störungslosen Ferrosiliciumbetrieb und Hand in Hand damit ein sehr reines, haltbares Produkt. Allein auch die anderen Kohlensorten müssen in vielen Fällen verwendet werden, da die Holzkohle meist nur sehr schwer zu beschaffen und des Kostenpunktes wegen oft überhaupt nicht in Frage kommen kann. Für Koks sowohl wie für Anthrazit gilt, daß nur die reinsten aschenarmen Sorten Aussicht haben, einen einigermaßen günstigen Prozeß zu geben, und daß der Koks, wenn er rein ist, infolge seiner viel voluminöseren Kohlenstoffstruktur sich weit besser eignet, als der dichte Anthrazit. Mehr wie 3 bis 4 Proz. Asche sollten auch diese Materialien nicht besitzen, da sonst ein kontinuierlicher Betrieb sehr erschwert ist. Die Verunreinigungen der Kohle besitzen ganz genau die gleiche Wirkung wie die gleichen Verunreinigungen des Quarzes. Die Kohlenasche besteht zum großen Teil aus Kieselsäure und Eisen, die ungefährlich sind, so weit es sich um Darstellung von Ferrosilicium handelt. Bei der Darstellung von Reinsilicium kann ein hoher Eisengehalt die Prozentigkeit des Produktes stark herunterdrücken. Die Aschenbestandteile von Kieselsäure und Eisen gehen im Ferrosiliciumofen in das Produkt und müssen, wenn eine bestimmte Grädigkeit erzielt werden soll, bei der Mischungsdosierung berücksichtigt werden. Magnesia, Tonerde und Kalk sind als Aschenbestandteile der Kohle ebenso gefährlich wie beim Quarz, und ihre Zulässigkeitsgrenze kann nur im Zusammenhange mit der Quarzanalyse festgestellt werden.

Neben diesen Kohlensorten kommt in neuester Zeit infolge starken Preisrückganges auch der Ölkoks als Reduktionskohlenstoff für elektrothermische Prozesse und vor allem für die Darstellung von Ferrosilicium und Reinsilicium in Betracht. Der Ölkoks ist von allen Kohlensorten am aschenärmsten, insofern als er bis unter 1 Proz. Asche besitzt; außerdem hat er oft so wenig Phosphor, daß er von keiner Kohlensorte (auch nicht von der Holzkohle) in dieser Qualität erreicht wird. Diese Eigenschaften geben ihm seine hervorragende Eignung

für die Carbid- und Ferrosiliciumfabrikation. Er ist außerdem, speziell der großporige, sehr voluminös, was wiederum bei elektrothermischen Prozessen, speziell der Darstellung von Reinsilicium, sehr vorteilhaft ist und ihn als teilweisen Holzkohlenersatz empfehlenswert macht. Er besitzt der Holzkohle gegenüber den Vorteil der leichten Transportfähigkeit und der geringen Feuersgefahr. Sein Kohlenstoff ist dagegen in einer schwerer verdaulichen Form vorhanden. Er steht aber jedenfalls in der Reihe der Verwendbarkeit der Kohlenarten unmittelbar nach der Holzkohle, und wenn seine Anwendung in der Elektrothermie als Reduktionsmittel bis heute noch keine große Rolle gespielt hat, so war daran nur der hohe Preis schuld. Da nun derselbe in letzter Zeit derart gesunken ist, daß der Ölkoks mit jeder anderen Kohlenart konkurrenzfähig werden kann, so wird er sich wegen seiner hervorragenden Eigenschaften in bezug auf Reinheit, Porösität und leichter Lagerung für elektrothermische Prozesse ein ausgedehntes Anwendungsgebiet erobern.

3. Eisenspäne oder Eisenoxyde. Das Eisen wird entweder als Stahldrehspäne und Schmiedeeisenabfälle, seltener Gußeisen, oder aber in Form reiner Eisenoxyde dem Prozeß zugeführt. Als bestes Material sind Stahldrehspäne und Stanzabfälle zu bezeichnen, da sie das Eisen in reiner Form enthalten; andere Eisenabfälle, speziell Gußeisen, sind nicht empfehlenswert und kommen auch nur ausnahmsweise zur Anwendung. Sie enthalten gewisse Verunreinigungen, die, ins Produkt gelangend, diesem äußerst unliebsame Eigenschaften geben und eine größere Anwendung dieser Abfälle sogar ausschließen. Die Eisenabfälle, seien es Drehspäne oder Eisenstücke, sollen möglichst keine anderen Metalle enthalten, vor allem kein Kupfer, Mangan, Zink oder Blei, da dieselben für den Prozeß und das Produkt ungünstig sind. Ebenso sind Verunreinigungen, wie Staub, Hadern und Humusbeimengungen zu vermeiden, d. h. es sind die angewendeten Eisenabfälle rein zu sammeln und zu lagern.

Wohl sehr selten kommt das Eisen in Form von Oxyden als Abfallprodukt der Entkupferungsanlagen von Röstrückständen zur Anwendung. Diese Eisenoxyde sind zwar verwendbar, bieten aber, da sie im elektrischen Ofen erst reduziert werden müssen, kein sehr ökonomisches Material. Außerdem sind sie, so rein sie auch sonst sein mögen, immer noch etwas Schlackenbildner durch die natürlichen Verunreinigungen der Erze, und sie kommen in der technischen Darstellung von Ferrosilicium nur bei kleinen Öfen und auch dort nur ausnahmsweise zur Anwendung, und zwar da, wo dieses Rohmaterial beinahe umsonst zu haben ist und die Stromkosten infolge billiger Wasserkraft nicht sehr ins Gewicht fallen.

Für alle diese Rohmaterialien, Quarz, Kohle und Eisen, gilt in bezug auf das Produkt, was die Verunreinigungen anbetrifft, dasselbe wie beim Carbid. Sie dürfen gewisse Grenzen an Phosphor, Arsen und

Schwefel nicht übersteigen, da diese Körper reduziert teilweise ins Produkt gelangen können und demselben direkt giftige und explosive Eigenschaften geben, die seine Lagerung und den Transport gefährlich machen. Phosphor, Arsen und Schwefel gehen als Phosphide, Arsenide und Sulfide, und zwar gewöhnlich in der Verbindungsform mit Calcium in das Ferrosilicium und führen bei Feuchtigkeitszutritt, also an der Luft, zum Zerfallen des Produktes unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff (Siliciumwasserstoff), Phosphor-, Arsen- und Schwefelwasserstoff. Diese Körper können bei größeren Partien von Ferrosilicium eine explosionsgefährliche und vor allem äußerst giftige Atmosphäre erzeugen, deren Einatmung mit Lebensgefahr verbunden ist. Daher kommt es auch, daß Gußeisen, welches Phosphor in größeren Mengen enthält, von vornherein von der Fabrikation ausgeschlossen bleibt. Wir werden später sehen, in welcher Weise der praktische Prozeß und vor allem die Behandlung des Produktes diese Körper entweder entfernen oder doch in ihren Eigenschaften ungefährlich machen kann. Jedenfalls ist bei der Wahl der Rohmaterialien, ebenso wie beim Carbid, gerade diesen Verunreinigungen die größte Aufmerksamkeit zu schenken.

Die Rohmaterialien kommen in richtiger Dosierung gemischt im Ofen zur Anwendung, und hier ist zunächst über die Korngröße etwas zu sagen. Die älteren Öfen mit Belastungen der Herde von 400 bis 500 PS verlangen ein kleines Quarz- und Kohlenkorn, so daß diese Materialien auf separaten Brechern granuliert werden müssen. Das Eisen, das natürlich eine Zerkleinerung nicht leicht erfahren kann, wird schon in der für die Fabrikation geeigneten Form gekauft. Bei größeren Öfen mit Herdbelastungen über 1000 PS ist, wie beim Carbid, eine größere Toleranz grobstückiger Materialien möglich und sogar von Vorteil. So kommen Quarz und Kohle bei 10 000 PS-Öfen direkt in faustgroßen Stücken und darüber in Anwendung, während das Eisen in kompakten Zutaten von 5 bis 10 kg beigegeben werden kann. Es ist aber auch hier immer gut, wenn ein Teil des Eisens in etwas kleinerer und vor allem lockerer Form in den Ofen kommt, da dies die Entgasung ungemein begünstigt. Auch die Mischung selbst ist nicht so innig durchzuführen, wie die Kalkkohlenmischung des Carbidbetriebes; denn das Eisen, seien es nun Drehspäne oder Locken oder unregelmäßige grobe Abfallstücke, läßt sich natürlich in der Regel nicht leicht dem Quarzkohlengemisch gleichmäßig beimengen. Man hilft sich in der Praxis so, daß man Quarz und Kohle gut mischt und darüber das Eisen in der richtigen Dosierung verteilt. Ist der Prozeß infolge geringer Belastung auf ungenügende Mischung der Rohmaterialien oder Entmischungserscheinungen sehr empfindlich, so macht man nur ganz kleine Haufen von 100 bis 120 kg. Ist er, wie bei großen Öfen und großen Belastungen, gegen Entmischung unempfindlicher, so wird man direkt Mischungen von 500 bis 800 kg herstellen und das Eisen auch separat und in schweren Stücken dem Ofen zuführen.

B. *Betriebsarten und Apparate.* Im allgemeinen kann man, wie beim Carbidprozeß, zwei Arten von Betrieben unterscheiden, einen kontinuierlichen und einen diskontinuierlichen. Nur darf in letzterem Falle nicht von einem Blockbetriebe gesprochen werden. Die diskontinuierliche Arbeitsweise ist ebenso wie die kontinuierliche ein Abstichbetrieb, und sie unterscheidet sich von letzterem nur dadurch, daß der Ofen, wenn er verschlackt oder sonst unbrauchbar geworden ist, ausgeschaltet und durch einen neuen ersetzt wird. Der reine kontinuierliche Betrieb dagegen entfernt die Schlacken durch Hervorbringen von Schlackenflüssen, unter Aufrechterhaltung des Abstichbetriebes, d. h. unter Beibehaltung des gleichen Ofens. Er verlangt daher in erster Linie, daß das Ofenmassiv so stark gebaut sei, daß eine Zerstörung desselben auch nach jahrelangem Arbeiten nicht eintritt. Die älteren Öfen, die, wie beim Carbid, kleine Belastung besitzen, haben immer diskontinuierlich gearbeitet. Sie mußten unter allen Umständen nach einer relativ sehr kurzen Betriebszeit von zwei bis vier Wochen abgestellt und entweder vollständig ausgeräumt und gereinigt oder durch neue ersetzt werden. Diese älteren Öfen sind direkt aus dem Carbidblockbetriebe entnommen worden und besaßen ganz genau die gleiche Dispositionen. Die Belastung ging pro Herd ungefähr auf 300 bis 500 PS. Die Abstichschwierigkeiten sind hier infolge der Leichtflüssigkeit des Produktes (in der ersten Zeit wurde nur 25 bis 50 prozentiges Fe Si erzeugt) keine besonders großen. Dagegen zeigt es sich schon bei diesen kleinen Öfen, wie dann in viel stärkerem Maße bei den großen Belastungen, daß das Schließen des Abstichloches nicht immer gelingt, und daß das Produkt unzeitig ausbricht, was zu Unzukömmlichkeiten, vor allem zu Tropfferrosilicium führt, d. h. zu kleinkörnigem Produkt mit unschönem Aussehen, das auf dem Markt schwer verkäuflich ist. Die Konstruktionen dieser Ofentypen bieten gegenüber den ersten Carbidöfen keine besonderen Eigenheiten; es sind in der Regel runde oder viereckige Eisenkästen, die einen Boden aus Elektrodenkohle besitzen, mit unterer Stromklemmung und einer Schachtausmauerung aus feuerfesten Steinen, die hier passend aus saurem Material gewählt wurden, um dem Angriff des geschmolzenen Quarzes und Ferrosiliciums Widerstand zu leisten. Größere Aufmerksamkeit mußte bei diesen Öfen der Dichtigkeit der Wandungen geschenkt werden, da das Ferrosilicium als leicht flüssiges Produkt überall durch sie durchzudringen versucht und sie, infolge des hohen spezifischen Gewichtes zu zersprengen droht. Deshalb sind auch die meisten Schachtwandungen und Ofenböden aus ineinandergreifenden Steinen ausgeführt worden, und außerdem erhielt der Ofen eine wesentlich stärkere Verspannung und einen dickeren Eisenpanzer als beim Carbid. Diese älteren Öfen sind häufig rund gebaut worden, und diese Form hat sich bei ihnen bewährt, sie wurde dann aber bei den großen Öfen mit hoher Belastung aus demselben Grunde, den wir beim Carbid erwähnt haben,

verlassen. Gegen das Durchsickern von Ferrosilicium durch die Schachtwandungen und die eventuellen Störungen hat man sich in anderer Weise geholfen, als dies durch eine starke Verspannung möglich ist; nämlich eine ausgiebige Abkühlung der Wandungen durch Spritzwasser in den ersten Betriebstagen, womit das durchsickernde Ferrosilicium zum Erstarren gebracht wird und das Massiv zu einem fugenlosen Ganzen verbindet.

Genau in gleicher Weise wie beim Carbid erfolgt auch das Anfahren und die Chargierung der Öfen. Es wird schaufelweise Material dem Arbeitsherd zugeführt, wobei aber hier die Deckarbeit besser aufrecht erhalten werden muß, als beim Blockofenbetrieb. Das Dampfen ist nämlich beim Ferrosilicium bei offenem Lichtbogen nicht bloß mit großen Rohmaterial-, sondern auch mit schweren Produktverlusten verbunden, insofern das Silicium in der elektrischen Lichtbogenzone verdampft und, wenn dieselbe offen ist, als solches entweicht, während dies bei Carbid nur in ganz unerheblichem Maße der Fall ist, da sich die Verdampfung dort hauptsächlich auf den Kalk beschränkt. Bei Carbid wird das Produkt durch Dampfen höhergrädig, während beim Ferrosiliciumofen gerade das Umgekehrte passiert. Die älteren kleinen Ferrosiliciumöfen, die stark dampften, und zwar trotz guter Chargierung, hatten denn auch mit großen Materialverlusten zu kämpfen, und die Ausbeute an Produkt war keine gute. Jedenfalls haben in dieser Hinsicht die großen Belastungen der Herde, die gleichzeitig die Anwendung der reinen Widerstandserhitzung brachten, gründlich Wandel geschaffen. Die Resultate der alten Ferrosiliciumerzeugung sind ungefähr folgende.

Rohmaterialverbrauch pro Tonne 50 proz. Ferrosilicium verpackt:

	Quarz	1300	bis	1400 kg
	Holzkohle	1000	„	1100 „
oder	Koks, Anthrazit . .	900	„	1000 „
	Eisenspäne	580	„	680 „
	Elektroden	60	„	90 „

Als Ausbeute dieser kleinen Öfen wurden 2 bis 2,6 kg 50proz. FeSi pro Kilowatt-Tag erzielt, und zwar die höchste Ziffer durch Holzkohlenbetrieb, die niedrigste durch Koks- und Anthrazitbetrieb. Diese Resultate fallen ungefähr in den Stand der Fabrikation des Jahres 1904. Viele Werke erreichen aber auch heute noch keine besseren Resultate, indem sie das Verfahren nicht weiter entwickelt haben, während andere von diesem Zeitpunkt ab auf größere Aggregate übergegangen sind und gelernt haben, damit weit rationeller zu arbeiten, und diese neueren Methoden, die dann zu kontinuierlich arbeitenden Öfen führten, sollen im folgenden besprochen werden.

Zunächst sei vorausgeschickt, daß in Jajce, wo große Herdbelastungen für die Ferrosiliciumdarstellung zuerst eingeführt wurden, schon von Anbeginn an der Dreiphasenofen mit etwa 500 PS Herdbelastung zur Anwendung gelangte (Straub), und daß diese Öfen,

die zwar noch diskontinuierlich waren, d. h. nach kurzen Zeitintervallen ausgewechselt werden mußten, sich allmählich zu den großen Aggregaten der Gegenwart entwickelten. Den Hauptanstoß für die Anwendung großer Belastungen gaben die Erfahrungen und die günstigen Ergebnisse der großen Carbidversuche, und die FeSi-Öfen wurden auch genau nach denselben Prinzipien dimensioniert. Außer der Dimensionierung weichen aber Konstruktion und Betrieb wesentlich von den großen Carbidöfen ab.

Der Ferrosiliciumprozeß unterscheidet sich von der Carbiddarstellung in zweierlei Hinsicht: einmal in den Eigenschaften seiner Mischungskomponenten und dann in denjenigen des Produktes. Die Mischungsbestandteile beim Ferrosiliciumprozeß sind durch einen guten Elektrizitätsleiter, die Eisenspäne, ausgezeichnet. Demgegenüber ist als schlechter Elektrizitätsleiter, der auch in der Hitze nur sehr schwer leitet, der reine Quarz anzusprechen, während der Kalk, wie wir ja beim Carbid gesehen haben, im geschmolzenen Zustande gut leitet. Das Produkt des Ferrosiliciumprozesses ist dünnflüssig und schwer, so daß es rasch aus der elektrischen Erhitzungszone sich entfernt und am Boden des Ofens ansammelt, während es beim Carbid dickflüssig ist und dazu ein geringes spezifisches Gewicht besitzt, also nur langsam in die tieferen Ofenzonen sinkt. Diese unterscheidenden Eigenschaften geben beiden Prozessen ihre spezifischen Eigentümlichkeiten, und auf sie muß bei Ofenkonstruktion und Betrieb Rücksicht genommen werden.

Zunächst ist klar, daß der Ferrosiliciumprozeß infolge der geringen elektrischen Leitfähigkeit des reinen auch hoch erhitzten Quarzes viel schärfer auf Mischungsschwankungen reagiert als der Carbidprozeß, und daß er durch Vergrößerung der Quarzquote in die reine Widerstandserhitzung übergeführt werden kann, was beim Carbid nicht gelingt. So kommt es beim Ferrosilicium, wenn die Verdünnung mit Quarz immer mehr zunimmt, zum Auftreten eines geschmolzenen Quarzbades im Herd und, wenn dieses groß genug ist, zum sogenannten Entlastungsphänomen. Dabei wird die davon betroffene Elektrode vom Strom entlastet, indem gleichzeitig die Spannung steigt. Das Quarzbad läßt den Strom nicht durch, sondern unterbindet die Elektrizitätsleitung der einzelnen Herde untereinander, isoliert also die Elektrode vollständig. Diese Erscheinung, die in ihrem extremsten Falle natürlich kein rationelles Arbeiten gestatten würde, ist für die ganze Behandlung des Ferrosiliciumprozesses deshalb von großer Bedeutung, weil sie ein scharfes Kriterium für den Zustand im Ofenherd, durch die Instrumentablesungen gibt und dem Betriebsleiter ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für Korrekturen der Herdmischung zur Verfügung stellt. Er hat sich bloß nach den Ofeninstrumenten zu richten und weiß sofort, ob dem einzelnen Herd Quarz oder Kohle als Korrektur zugefügt werden muß. Der andere extreme Fall ist nämlich der, daß die Kohlenrate zu hoch ist, das Material gut leitend wird

und statt einer Entlastung eine Überlastung erfolgt. Diese Tendenz kann so weit gehen, daß die Widerstandserhitzung in den reinen Lichtbogenprozeß umgewandelt wird. Zwischen diesen Grenzen bewegt sich der normale kontinuierliche Fabrikationsgang, insofern er nahe an dem Punkte, wo die starken Entlastungen der Herde eintreten, schon reiner Widerstandserhitzungsprozeß ist und hierbei so empfindlich bleibt, daß er auf jede Schaufel Material, auf jede kleine Entmischung im Ofen reagiert und dadurch außerordentlich gut zu dirigieren ist. Diese Empfindlichkeit und das Entlastungsphänomen treten übrigens nur dann scharf auf, wenn der Ofeninhalt nicht mit unreinen Schlacken durchsetzt, wenn also der Quarz rein genug ist; denn die Verunreinigungen bilden in ihm aufgelöst eine die Elektrizität gut leitende Schlacke, und diese verwischt das Bild an den Instrumenten. Bei reinen Rohmaterialien und richtigem Betrieb sind aber die Erscheinungen sehr charakteristisch, und sie besitzen für die Behandlung des Ofens eine ausschlaggebende Bedeutung. Zunächst sei erwähnt, daß eine Erhöhung der Spannung bei diesem Prozeß ohne Verstärkung des Dampfens möglich ist, und daß daher viel weitere Grenzen derselben zulässig sind. Die Gesetzmäßigkeit der Verteilung von Ampere und Volt kommt denn auch hier in ganz anderer Weise zum Ausdruck wie beim Carbid. Man kann die Ferrosiliciumöfen nicht nur mit 80 bis 90 Volt Herdspannung betreiben, sondern ebenso gut mit 100 bis 130 Volt, ohne daß der Prozeß darunter leidet oder der Ofen unruhiger geht, und das ist eben das Charakteristische der reinen Widerstandserhitzung, die durch Vergrößerung des Widerstandes des Erhitzungsgutes mit derselben Kraft dieselbe Wirkung ausüben kann, unabhängig davon, wie Spannung und Stromstärke, also die Kraftkomponenten verteilt sind. Ein Ferrosiliciumofen mit hoher Spannung und geringer Stromdichte kann ebenso gut oder noch besser gehen als ein solcher mit geringer Spannung und hoher Stromdichte. Dadurch unterscheiden sich diese Fabrikationen vollständig von dem analogen Carbidprozeß, bei dem wir gesehen haben, daß eine Spannungssteigerung über ein gewisses Maß hinaus von einer Zunahme der Stromdichte begleitet sein muß, wenn man noch rationell Carbid machen bzw. überhaupt mit der hohen Spannung arbeiten will. Diese Tatsache hängt damit zusammen, daß in erster Linie der Quarzzusatz nicht direkt ins Produkt geht, sondern als selbstständiges Element im Prozeß auftritt, und zwar mit seiner Eigenschaft als Nichtleiter, also im Sinne eines Widerstandes, während beim Carbid der Kalkzusatz, der ja in gewissem Sinne eine ähnliche Rolle spielen könnte, direkt ins Produkt geht, dessen Verdünnung veranlassend und auch mit ihm den Ofen verläßt, ohne im übrigen auf die elektrische Leitfähigkeit der Herdmassen einen starken Einfluß auszuüben. Darin, daß man im Ofen einen bestimmten Vorrat eines schlechten Elektrizitätsleiters anhäufen und gleichmäßig verteilt beibehalten kann, liegt die Möglichkeit der Arbeit mit beliebig hoher

Spannung bei den Ferrosiliciumprozessen begründet, und weil sie bei allen Metallprozessen, die eine schwer leitende Schlacke haben, mehr oder weniger vorhanden ist, so ist auch die Anwendung hoher Spannung bei allen diesen Prozessen durchführbar, ohne daß sie von einer Stromdichtesteigerung begleitet sein muß. Die sich daraus ergebenden Vorteile sind natürlich sehr große; sowohl Kupferinvestitionen als Spannungsabfall, Phasenverschiebung usf. werden dadurch günstig beeinflußt. Der reine Ferrosiliciumprozeß übertrifft in dieser Hinsicht den Carbidprozeß ganz bedeutend. Er kann deshalb in bezug auf Herdbelastung in der Folge viel weiter gehen als dieser, da bei ihm die Gefahr des Dampfens (reine Rohmaterialien vorausgesetzt) weit geringer ist. Dem gegenüber macht sich aber eine andere Eigenschaft unangenehm bemerkbar. Beim Ferrosilicium tritt nämlich, wenn ein Dampfen vorkommt, neben Quarz auch das Produkt, das Silicium, in Dampfform auf. Dieses letztere ist die Veranlassung zu einem Verbrennungsprozeß über dem Ofen. Es wird dabei zu Quarz rückoxydiert, was beim Carbidprozeß keine Analogie hat, und dies erklärt, daß dampfende Ferrosiliciumöfen über dem Schacht unverhältnismäßig heißer gehen als dampfende Carbidöfen. Die Hitze der Rückoxydation tritt eben zu den anderen Wärmewirkungen noch hinzu, und diese Verstärkung macht das Arbeiten über dem Ofen fast unleidlich und beansprucht Stromführung, Aufhängungsapparatur und Elektroden in unerhörter Weise. Dazu kommt, daß der Siliciumdampf auch einen direkten Angriff auf das Kupfer der Stromführung auszuüben vermag durch Bildung von Siliciumkupfer, so daß der Verschleiß durch gleichzeitige Hitzewirkung und chemischen Angriff ein ganz bedeutender wird. Daher ist der Ferrosiliciumbetrieb, so angenehm er bei normalem Ofengang auch ist, wo er in bezug auf ruhigen Verlauf und Annehmlichkeit der Chargierung den Carbidprozeß übertrifft, doppelt unangenehm bei anormalem Betrieb, wenn der Ofen dampft und durch die Rückbildung von Quarz über demselben eine ganz unerträgliche Hitze und Rauchbelästigung für Arbeiterschaft und Apparatur entsteht. Deshalb ist hier der Vorteil einer Ofeneindeckung, d. h. das Arbeiten mit geschlossenem Apparat um so größer, als die mit dem Dampfen verknüpften Materialverluste auch das Produkt schwer betreffen.

Elektrodenbelastung.

Man kann im allgemeinen sagen, daß der Ferrosiliciumprozeß eine etwas größere Wärmeentwicklung im Ofen verlangt als der Carbidprozeß, und zwar gehen wir zunächst allgemein von dem Verfahren zur Darstellung des 50proz. Produktes aus, da das 25proz. nur noch vereinzelt auftritt und seine Bedeutung fast ganz zurückgetreten ist. Es verlangt, wenn nicht eine höhere Temperatur, so doch eine größere Energiedichte im Ofen, und dementsprechend sind die Elektroden-

belastungsgrenzen gegenüber dem Carbidprozeß erhöht. Dies scheint teilweise mit der starken Kühlwirkung der zu schmelzenden Eisenmassen zusammenzuhängen. Wir haben gesehen, daß Carbid noch mit 1 bis 2 Amp. pro Quadratcentimeter erzeugt werden kann, während ein guter Ferrosiliciumprozeß mit derselben Spannung von 30 bis 40 Volt bereits eine Stromdichte bei großen Herdbelastungen von 6 bis 8 Amp. verlangt. Dabei ist die niedrige Spannung bei Ferrosilicium im Gegensatz zum Carbid gar nicht günstig, sondern der Betrieb verlangt als reiner Widerstandsprozeß eine wesentlich höhere Spannung, um wirksame Effekte zu erzielen. Im allgemeinen sind die geringsten Herdspannungen, die zur Anwendung kommen, etwa 50 bis 60 Volt, und dann ist eine Stromdichte von 5 bis 6 Amp. pro Quadratcentimeter Elektrode erforderlich. Bei 70 bis 90 Volt kann die Querschnittsbelastung auf 3 bis 4 Amp. pro Quadratcentimeter zurückgehen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei 130 bis 150 Volt im Herd, Spannungen, die allerdings dauernd in der Praxis außer beim Entlastungsphänomen nicht ausprobiert wurden, die Amperebelastung ruhig auf 2 bis 3 Amp. pro Quadratcentimeter zurückgehen kann. Wir sehen also gerade die umgekehrte Erscheinung wie beim Carbid, das bei steigender Spannung eine höhere Stromdichte erfordert. Beim Ferrosilicium ist mit steigender Spannung ein Sinken der Stromdichte zulässig, und das eben ist charakteristisch für den reinen Widerstandserhitzungsprozeß, als welcher die Ferrosiliciumdarstellung in großen Herden angesprochen werden muß.

In diesem Zusammenhange kommen wir auf die Wirkung des Kohlenmaterials zu sprechen, da es auf die Volt-Ampere-Grenzen einen großen Einfluß ausübt. Die eben erwähnten Verhältnisse gelten für den reinen Holzkohlenbetrieb, der mit einer voluminösen Kohle arbeitet, die selbst, solange nicht verkokt, den Strom schwer leitet, also einem Material, das die Mischung locker macht und in den geschmolzenen Quarz schwer eindringt. Von der stark erhitzten Schmelze aber wird die Holzkohle leicht aufgelöst und verzehrt. Anthrazit und Koks haben demgegenüber ganz andere Eigenschaften. Der Anthrazit ist als dichtester Kohlenstoff am schwersten verdaulich; er dringt infolge seines spezifischen Gewichtes in den geschmolzenen Quarz ein und wird dort, verkokt, zum guten Elektrizitätsleiter, d. h. er zwingt den Prozeß immer wieder zur Lichtbogenentfaltung, indem er den reinen Widerstandsprozeß stört und ihm in die beim Carbid bekannte Form des gemischten Widerstandslichtbogens hinüberleitet. Dementsprechend ist der reine Anthrazitbetrieb auch in den Spannungsgrenzen und Stromdispositionen beeinflußt. Der Anthrazit verlangt seiner geringen Verdaulichkeit entsprechend eine größere Stromdichte, also höhere Temperatur bei Beibehaltung einer gewissen Spannung. Eine richtige Arbeit ist nur möglich, wenn bei einer Mindestherdspannung von 60 bis 80 Volt eine Stromdichte von 6 bis 7 Amp. pro Quadratcentimeter Elektrode eingehalten wird. Dazu kommt, daß diese Kohlenart selbst durch

die Verunreinigungen ihrer Asche, die sie dem Prozeß zuführt, die Leitfähigkeit des Quarzmagmas vergrößert und dadurch auch die für einen glatten Betrieb notwendige scharfe Beurteilung der Entmischung im Ofen verwischt, so daß solche Störungen auftreten, ohne frühzeitig genug bemerkt und behoben zu werden. Dadurch wird der Prozeß Schwankungen unterworfen, die nur eine langjährige Betriebserfahrung zum großen Teil zu eliminieren oder wenigstens zu mildern vermag.

Koks verhält sich ganz ähnlich wie Anthrazit, nur ist er infolge seiner großen elektrischen Leitfähigkeit noch weniger geeignet, einen einfachen reinen Widerstandsbetrieb zu ermöglichen. Er ist aber infolge seines größeren Volumens demselben vorzuziehen, da sein Kohlenstoff leichter verdaulich ist, also besser aufgezehrt wird.

Diese Unterschiede der Kohlenarten treten in analoger Weise wie beim Carbid mit der größeren Belastung der Herde auch beim Ferrosilicium immer mehr zurück, und man kann sagen, daß bei den größten Öfen, die heute angewendet werden, mit 2700 bis 3000 Kilowatt im Herd, der Unterschied nicht mehr sehr fühlbar ist. Aber diese Belastungen haben beim Ferrosilicium das Unangenehme, daß, wenn Störungen im Prozeß auftreten, hier eben infolge der unerhörten Hitzeentwicklung über dem Ofen unerträgliche Zustände entstehen, und es ist bis jetzt kein Mittel gefunden worden, das Entmischungserscheinungen rasch genug erkennen läßt, um Störungen vollständig auszuschließen, da die elegante Methode, die beim Holzkohlenbetrieb immer frühzeitig zur richtigen Korrektur führt, die der Instrumentablesung, wie schon erwähnt, versagt. Immerhin haben die großen Belastungen durch ihren bedeutenden Materialumsatz die Entmischungserscheinungen mehr und mehr zurückgedrängt und den Anthrazit- und Koksbetrieb dabei in normalere Bahnen gelenkt. Die Schließung der Öfen und die damit zusammenhängende Zulässigkeit noch höherer Herdbelastung wird dann auch hier eine willkommene Verbesserung bieten, insofern bei Störungen wenigstens Arbeiterschaft und Apparatur nicht in so ruinöser Weise beansprucht werden. Außerdem ist zu erwarten, daß die Überchargierung der Herde, das kontinuierliche Zufließen der Mischung, einen günstigen Einfluß auf die Hintanhaltung der Verdampfung von Silicium, also von Produkt ausüben wird.

Die Resultate von großen Ferrosiliciumöfen, und zwar von Dreiphasenöfen mit 4000 bis 12 000 PS, denn nur mehrherdige Öfen kommen hier in Betracht, sind bei Holzkohlenbetrieb folgende:

Rohmaterialverbrauch pro Tonne 50proz. FeSi.

Quarz	1100	bis	1250 kg
Holzkohle (75 Proz. C)	750	„	850 „
Eisenspäne	510	„	580 „
Elektroden	10	„	25 „
Ausbeute pro Kilowatt-Tag . . .	4,6	„	4,8 „

Demgegenüber sind die Resultate eines reinen Anthrazitbetriebes, die im großen und ganzen mit dem Koksbetrieb übereinstimmen, ungefähr folgende:

Quarz	1200	bis	1400 kg
Anthrazit (Koks)	750	„	900 „
Eisen	530	„	600 „
Elektroden	30	„	50 „
Ausbeute pro Kilowatt-Tag	3,4	„	3,8 „

Es fallen die wesentlich schlechteren Ausbeute- und Materialresultate des Koks-Anthrazitbetriebes gegenüber dem Holzkohlenbetrieb sofort auf. Andererseits muß aber betont werden, daß die eben angegebenen Resultate großer Öfen gegenüber den alten kleinen Ferrosiliciumöfen durchweg auch unabhängig vom Kohlenmaterial bedeutend besser sind, und es ist sicher, daß mit steigender Belastung der Herde und mit der Ofeneindeckung auch der Unterschied zwischen der Arbeit mit Holzkohle oder Anthrazit und Koks noch weiter verringert wird. Für jeden Ferrosiliciumbetrieb bleibt es von außerordentlichem Vorteil, wenn die Mischung wenigstens teilweise an Stelle von Koks und Anthrazit Holzkohle enthält. Wenn nur reiner Anthrazit oder Koks verwendet wird, so unterstützt den Prozeß, hauptsächlich die Entgasung, die Verwendung ganz lockerer Eisenspäne, welche die Mischung voluminös gestaltet.

Ganz anders wie beim Carbid stellt sich beim Ferrosilicium die Abstichfrage. Wir haben schon bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise hierauf aufmerksam gemacht, und bei der kontinuierlichen in großen Herden tritt der Unterschied noch stärker in Erscheinung. Es ist selbstverständlich, daß zur Behebung der Abstichschwierigkeiten dieselben Dispositionen wie beim Carbid, die Anwendung einer offenen Abstichbrust und des elektrischen Stromes unter Zuhilfenahme großer Kräfte in Verwendung stehen. Neben dem Aufbrennen mit Elektrodenkohle ist auch dasjenige mit Eisenstangen in der Praxis vorhanden, und zwar sind meist beide Arten nebeneinander anzutreffen. Die Schwierigkeiten des Abstechens sind hier weniger groß, als beim Carbid. Meist kommt der Stangeneintrieb zur Anwendung, und das Produkt fließt entsprechend seiner Dünnflüssigkeit auch durch kleine Löcher sehr leicht aus, so daß das Brennen großer Öffnungen viel weniger notwendig ist und nur bei Provozierung von Schlackenflüssen oder Behebung einer großen Blockbildung zur Anwendung kommen muß. Weit schwieriger ist dann schon das Zumachen der Abstichlöcher. Während das Carbidabstichloch sich von selbst durch nachdringende Massen schließt oder durch einfaches Einstoßen eines eisernen Stangenkopfes ausgekühlt wird, kommt es beim Ferrosilicium oft vor, daß die geschlossene Öffnung wieder aufbricht. Zum Zumachen werden allgemein feuchte Tonpfropfen mit Sand oder Quarz gemischt angewendet, die in gleicher Weise wie bei Eisen- und Stahlöfen ins Abstichloch eingesetzt werden. Das Abstichloch wird außerdem durch ausgiebiges Bespritzen mit

Wasser und Abkühlung der Ofenwand dicht gemacht. Gerade die Anwendung von Wasser ist bei den Ferrosiliciumprozessen zu Kühlungszwecken der Apparatur im Gegensatz zu Carbid in ausgedehntem Maßstabe in Gebrauch. Wasser wird hier verwendet zum Schließen und Dichthalten der Abstichlöcher und Ofenwandungen, ebenso für die Abkühlung des Produktes. Dieses letztere besitzt im Gegensatz zum Carbid eine hohe Wärmekapazität und eine starke Unterkühlung, d. h. wenn das 50proz. FeSi auch erst über 1800° schmilzt, so bleibt es beim Abkühlen bis auf etwa 1200 bis 1400° flüssig, so daß Apparatur und Arbeiterschaft unter der strahlenden Hitze der Abstiche und dem Flüssigbleiben des Produktes sehr zu leiden haben. Daher wird die Abkühlung durch Aufspritzen von Wasser in ausgedehntem Maßstabe durchgeführt, um das ausgeflossene Ferrosilicium bald manipulationsfähig zu erhalten. Um das häufige Aufbrechen der Abstichlöcher auszunutzen, wird in der Regel so vorgegangen, daß man die Wand nur so weit mit Wasser abkühlt, daß ein Durchbruch erst für die Zeit des nächsten Abstiches und in gleicher Höhe zu erwarten ist, und dann wird er in der Regel von selbst erfolgen oder durch einfaches Anstirren des Loches mit einer dünnen Eisenstange zu erreichen sein, wobei das Produkt ausfließt und auch das kleinste Abstichloch sich unter der Wirkung der heißen Metallmassen zu einer großen Öffnung erweitert. Darin unterscheidet sich also der Ferrosilicium- wesentlich vom Carbidabstich.

Neben diesen normalen Abstichen kommt es nun aber im Verlauf des Ferrosiliciumprozesses auch zur Notwendigkeit von Schlackenflüssen. Die Verunreinigungen der reinsten Materialien häufen sich allmählich im Ofen an, sein Gang wird unruhig, und das deutet auf das Vorhandensein von Schlacken. Als gute Elektrizitätsleiter manifestieren sie sich dadurch, daß sie die Elektroden in die Höhe treiben und die Mischungskrater um sie herum anwachsen. Wenn diese Schlackenmassen nicht zeitig genug abgestochen werden, tritt Blockbildung im Ofen ein. Diese Zustände, begleitet von starkem Dampfen, werden durch Provozierung eines Schlackenflusses behoben. Es wird dabei die Abstichbrust in gleicher Weise wie bei Carbid auf der Höhe des Normalabstichloches unter Anwendung großer Kraftentfaltung mit einer Hilfselektrode aufgebrannt, so daß eine große Öffnung entsteht, aus welcher dann die zähflüssigen Schlackenmassen ausfließen, unterstützt durch Stirren mit Holzstangen und Herauszerren mit Eisenhaken. Diese Schlacken stellen gewöhnlich eine grünliche Masse dar, die zähflüssig ist, etwa 60 bis 70 Proz. Quarz und 30 bis 40 Proz. Verunreinigungen, wie CaO, MgO, Al_2O_3, enthält. Solche Schlacken werden oft bis zu mehreren tausend Kilogramm in einmaligem Auslauf herausgeholt. Sofort nach dem Entleeren wird der Ofenprozeß viel ruhiger und regelmäßiger. Es ist klar, daß ein solches Ausfließen die Ofenleistung während einiger Zeit sehr schädigt, da ein großer Teil der Schlacke geschmolzener, also hoch erhitzter unverbrauchter Quarz ist,

der eine gewisse Stromarbeit erfordert, um auf diese hohe Temperatur gebracht zu werden. Außerdem füllt sich der Ofen in der ersten Zeit nach dem Ausfließen der Schlacke mit kalter Mischung, was eine beträchtliche Abkühlung des Arbeitsherdes zur Folge hat, so daß nach solchen großen Schlackenabstichen während 4 bis 6 Stunden eine sichtliche Verringerung der Ausbeute anhält, bis wieder eine normale Temperatur und Materialfüllung erreicht ist. Bei Anthrazitkoksbetrieb, wenn dieser auch durch Beimischung von Holzkohle regelmäßiger gestaltet wird, sind Schlackenflüsse bei 50 Proz. FeSi täglich auszuführen, während bei reiner Holzkohlenarbeit infolge der geringen Verunreinigungen, die hier zum großen Teile ins Produkt gehen, sich nur ganz kleine Schlackenmengen ansammeln, die dann außerdem infolge des Alkaligehaltes der Holzkohlenasche sehr dünnflüssig sind und nach jedem Abstich als feine grüne Haut über den ausgeflossenen FeSi-Massen sich lagern, also jedesmal mit weggehen. Dies bedeutet natürlich eine große Prozeßvereinfachung und dem sind u. a. die außerordentlich günstigen Resultate des reinen Holzkohlenbetriebes zu verdanken.

Die Verunreinigungen der Rohmaterialien treten also beim Ferrosiliciumprozeß zum großen Teil in Form von Schlacken auf, die durch Provozierung von Schlackenflüssen aus dem Ofenbetrieb entfernt werden. Ob mehr oder weniger anfallen, hängt wesentlich davon ab, wie die Reduktionskohlendosierung genommen ist. Wird der Prozeß mit überkohlter Mischung geleitet, so werden die Verunreinigungen reduziert und gehen dann zu einem großen Teile ins Produkt, zu einem anderen in die Luft. Jegliche Überkohlung führt demnach zu einem unreinen FeSi und zu starkem Ofendampfen, während die Schlackenbildung zurücktritt. Geht die Überkohlung über einen gewissen noch zulässigen Grad hinaus, so treten dann gut elektrizitätsleitende Krusten um die Elektroden herum auf, die sie aus dem Ofenherd heraustreiben und das Dampfen des Ofens infolge Freilegung des Lichtbogens begünstigen; es kommt schließlich zur Carborundumbildung, zu starken harten Schichten, die entweder durch Quarzzusatz zum Verschwinden gebracht werden müssen, oder durch Abräumen des Ofens dem Betrieb entzogen werden, da sie ihn sonst vollständig stören. Gehen die Verunreinigungen bei schwacher Überkohlung und geringem Dampfen hauptsächlich ins Produkt, und wird dasselbe hierauf durch Überhitzung und Freilegung des Lichtbogens zum Dampfen gebracht, so erfolgt eine nachträgliche Raffinierung insofern, als die Verunreinigungen wieder verdampfen, und dies ist hauptsächlich beim alten Ferrosiliciumprozeß in kleinen Öfen der Fall gewesen, wo trotz der Verwendung unreinerer Rohmaterialien und überkohlter Mischung reinere Ferrosiliciumsorten erhalten worden sind. Die reduzierten Verunreinigungen, die ins Produkt gelangen, sind Ca, Mg, Al, P, As, S. Daneben tritt auch, wenigstens bei gewissen Marken, eine größere Menge von C in dasselbe ein. Die Anhäufung von Stoffen wie Ca, Mg, P, As führt

durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit (s. o.) zu einer gefährlichen Gasentwicklung. Diese Gase stellen im wesentlichen H_2, SiH_4, PH_5, AsH_3 und Kohlenwasserstoffe dar, lauter Körper, die mit Luft explosible und oft selbstentzündliche Mischungen bilden und deren Entwicklung außerdem den Zerfall des Ferrosiliciums zu Pulver herbeiführt. Bei größeren Mengen dieser Verunreinigungen kann der Zerfall bis zu feinstem Staub gehen. Daneben ist auch die Giftigkeit der Gase, wenn größere Mengen Phosphor und Arsen in ihnen enthalten sind, bereits besprochen worden. Es gibt 50 proz. FeSi, das pro Kilogramm über 1 Liter Gas entwickelt, wovon 10 bis 15 Proz. PH_3 sein kann. Alle 50 proz. FeSi-Produkte entwickeln mit Wasser Gase, aber die besten Marken geben nur wenige Cubikcentimeter pro Kilogramm und sind daher sowohl in bezug auf Giftigkeit wie Zerfall vollständig ungefährlich. Bei gleichem Gehalt an Verunreinigungen ist bemerkenswert, daß die kristallisierten Produkte mehr Gas entwickeln wie die kryptokristallinen und dabei ausgesprochen zu raschem Zerfall neigen. Das Ferrosilicium unter 50 Proz. Si-Gehalt entwickelt daher, auch wenn es aus unreinen Rohmaterialien stammt, sehr wenig Gas. Bei 52 Proz. Si-Gehalt kristallisiert FeSi in sehr schönen blätterförmigen Drusen, und von diesem Punkt an ist der Zerfall ein ausgesprochener. Zwischen 52 und 55 Proz. Si-Gehalt ist jedes Produkt, das nicht einer speziellen Raffination unterzogen ist, zerfallend, während dann bei höherprozentigen die Zerfalltendenz wieder zurückgeht. Dieser Vorgang scheint mit einer Aussaigerung der Verunreinigungen im kristallisierten Zustand zusammenzuhängen, wodurch dieselben leichter mit der Luftfeuchtigkeit reagieren können, während sie in den dichten, kryptokristallinen Formen chemisch gebunden oder als Legierung vorhanden sind und daher dem Luftangriff widerstehen. Diesem ausgesprochenen Verhalten der kristallisierten FeSi-Marken tragen die Fabrikanten dadurch Rechnung, daß sie in der Regel kein Produkt von 52 bis 55 Proz. Si darstellen, sondern nahe an 50 Proz. Si-Gehalt bleiben. Das Zerfallen an der Luft zu Pulver bedeutet nämlich neben der Entwicklung giftiger und explosibler Gase erhebliche Materialverluste durch Verschleuderung des Produktes, und die Konsumenten wünschen auch hauptsächlich nur kompakte grobstückige Ware.

Um unabhängiger von den Rohmaterialien und dem durch ihre Verunreinigungen bedingten Zerfall zu sein, wird das Ferrosilicium da, wo irgend eine Gefahr des Zerfallens besteht oder eine lange Lagerung diesen Vorgang begünstigt, paraffiniert, d. h. es wird nach dem Aussortieren von Hand in geschmolzenes Paraffin eingetaucht und überzieht sich dabei mit einer feinen Haut, die jeden Luftzutritt hindert und dadurch auch den Zerfall und die giftigen Eigenschaften zum großen Teil nicht in Erscheinung treten läßt. Solch paraffiniertes Ferrosilicium ist denn auch in der Regel ganz ungefährlich und kann weite Seetransporte und lange Lagerung durchmachen, ohne daß ein fühlbarer Schaden eintritt.

Herstellung höherprozentiger Ferrosiliciumsorten.

Die vorbeschriebenen Verhältnisse sind vorzugsweise mit Rücksicht auf das Hauptprodukt des Marktes, das 50 proz. Ferrosilicium, gegeben worden. Neben dieser Marke, die das 25 proz. der älteren Öfen zum großen Teil verdrängt hat, kommen aber in neuester Zeit auch das 75 proz. und selbst das 95 proz. Silicium in erheblichen Quantitäten in Gebrauch. Es ist hier der Ort, auf die Veränderung der Dispositionen in der Fabrikation hinzuweisen, die die Herstellung dieser Produkte erfordert, besonders da letztere immer mehr festen Fuß fassen, das Anwendungsgebiet der Industrie erweitern und zweifellos das 50 proz. schließlich verdrängen werden.

Die hochprozentigen Ferrosiliciumsorten, als welche wir alle über 60 Proz. Si enthaltenden Produkte bezeichnen wollen, sind bedeutend schwieriger darzustellen als das 50 proz. FeSi. In den älteren Öfen sind wohl nur ausnahmsweise und auf ganz kurze Zeit höherprozentige Ferrosiliciummarken dargestellt worden, weil eine Fabrikation bei diesen geringen Belastungen dauernd nicht aufrecht erhalten werden kann. Mehr wie jeder andere Prozeß verlangt die Darstellung des höherprozentigen Ferrosiliciums und reinen Siliciums die Anwendung großer Strommengen, und zwar einmal zur Erzeugung einer höheren gleichmäßigen Temperatur, und dann zur Herstellung größerer und homogener Herde, die ein Ausfrieren des Produktes und die Beeinflussung durch Nebenumstände möglichst ausschließen. Diese höherprozentigen Ferrosiliciumsorten besitzen einen bedeutend höheren Schmelzpunkt, ein kleineres spezifisches Gewicht und eine weit geringere Unterkühlung als das 50 proz. FeSi, und dementsprechend ist auch die ganze Betriebsweise eingerichtet. Zur rationellen kontinuierlichen Darstellung höherprozentiger Ferrosiliciummarken sind vor allem zwei Erfordernisse nötig: 1. Höhere Stromdichte der Elektrodenbelastung; 2. größere Herde, also höhere Totalbelastung des Ofens. Was den ersten Punkt anbetrifft, so soll beim 75 proz. Prozeß, der hier als Hauptrepräsentant in Betracht kommt, keine Stromdichte unter 5 bis 6 Amp. pro Quadratcentimeter Elektrode zur Anwendung kommen, da sonst nach kurzer Zeit Schwierigkeiten unvermeidlich sind. Was den zweiten Punkt anbetrifft, so muß bei diesem Prozeß eine Herdbelastung von mindestens 1200 PS vorhanden sein, wenn man auf längere Zeit rationell arbeiten will. Es ist typisch für die ganze Auffassung und Anwendung der elektrischen Erhitzungsart, daß bei größerer Herdbelastung auch die schwierigsten Prozesse bedeutend einfacher und glatter zu realisieren sind, und diese Auffassung hat sich dann am besten bei der Darstellung von Reinsilicium dokumentiert. Diese verlangt neben einer Stromdichte der Elektroden von 7 bis 8 Amp. pro Quadratcentimeter eine Mindestherdbelastung von 1500 PS für den Dauerbetrieb.

Alle diese höherprozentigen Prozesse, die natürlich nicht genau die Darstellung von 75 oder 95 proz. Ferrosilicium bezwecken (jede Zwischenstufe kommt in der Fabrikation vor), gestalten sich bei Störungen äußerst schwierig, weil die Hitze über dem Ofen infolge des kompakten Auftretens von Siliciumdampf und dessen Rückoxydation an der Luft beinahe unleidlich wird. Dazu kommt, daß infolge des geringen spezifischen Gewichtes dieser hochprozentigen Produkte und deren höherer Schmelzpunkte die Abstichschwierigkeiten wie bei Carbid und oft noch in erhöhtem Maße in Erscheinung treten. Auch die Blockbildungsgefahr ist aus denselben Gründen eine wesentlich größere, so daß zur Bewältigung derselben das beim Carbid näher skizzierte elektrische Abstichverfahren unerläßlich ist und beinahe ausschließlich zur Anwendung kommt. Bei großen Öfen wird das Abstechen der höherprozentigen Ferrosiliciummarken oft so geleitet, daß kontinuierlich abgestochen wird, d. h. man läßt den Ofen immerfort laufen, ohne zu stopfen, bis ein natürliches Einfrieren eintritt, hierauf wird er durch elektrisches Aufbrennen wieder geöffnet. Diese Möglichkeit eines kontinuierlichen Auslaufens verdankt man einer Eigenschaft der hochprozentigen Ferrosiliciumarten, die man am besten als fugenlose Verschweißung bezeichnen kann, und die darin besteht, daß die Abstiche, auch wenn sie in dünner Schicht und in größeren Zeitintervallen übereinander laufen, sich zu kompakten Stücken zusammenschweißen, welche dann im Bruch von Auge keinerlei Fugen erkennen lassen. Ein solches Übereinanderlaufen der Abstiche ist beim 50 proz. FeSi unstatthaft, da sie sich dort nicht zusammenschweißen lassen und Tropfzeug entsteht, also ein Produkt, das auf dem Markte nicht verkäuflich ist. Dieses fugenlose Zusammenschweißen ist eines der interessantesten Phänomene der höherprozentigen Produkte. Die Masse kann dabei ganz unregelmäßige Oberflächen besitzen und zum Teil erstarrt sein; sobald ein neuer Abstich darauffließt, verbindet er sich mit den schon vorhandenen fugenlos, und es können Blöcke von 30 bis 40 cm Dicke aus 10 bis 20 übereinandergelaufenen Abstichen bestehen, ohne daß man nach dem Erstarren irgend welche Schweißfugen oder Nähte auf der Bruchfläche erkennen könnte.

Neben dem fugenlosen Verschweißen tritt bei einem Si-Gehalt über 80 Proz. noch eine eigentümliche Erscheinung beim Erkalten der Abstiche auf. Es entwickeln sich auf der Abstichoberfläche nach einiger Zeit türmchenartige Ausblühungen von Produktkristallen, die um so zahlreicher sich einstellen, je mehr Silicium der Abstich enthält. Diese Nachkristallisation auf der Abstichoberfläche konnte bis jetzt keine zufriedenstellende Erklärung finden.

Was den Zerfall des höherprozentigen Ferrosiliciums anbetrifft, so ist zu sagen, daß er bis zu 75 proz. FeSi konstatiert werden konnte, wenn die Tendenz dazu auch hier in weit geringerem Grade eintritt wie bei 50 proz. Über 75 Proz. ist ein Zerfall nicht beobachtet worden

und scheint auch nicht stattzuhaben, trotzdem diese Marken an Verunreinigungen beinahe ebensoviel aufnehmen können als das 50 proz. FeSi. Die Resultate der höherprozentigen Ferrosiliciumbetriebe sind entsprechend den größeren Schwierigkeiten durch die Schlackenbildung wesentlich ungünstiger als die des 50 proz. Produktes. Bei ganz reinen Rohmaterialien mit Holzkohlenbetrieb gelingt wohl schon heute der 75 proz. Prozeß durchaus gleich dem 50 proz., aber wenn die ersteren etwas unreiner sind, wird die Fabrikation bedeutend schwieriger, und der Verlust an Rohmaterial und Produkt, sowie der Elektrodenkonsum ist dann ein sehr großer. Der 95 proz. Prozeß ist noch schwieriger, und eine rationelle Arbeit wird dabei erst durch geschlossene Öfen von 10 000 bis 20 000 PS erreicht werden.

Abstichbehandlung.

Die Manipulation der Abstichmassen bei großen Aggregaten, die heute 18 bis 22 Tonnen 50 proz. FeSi liefern, bedingt sowohl für diesen Prozeß wie für das höherprozentige FeSi spezielle Einrichtungen am Ofen, die mit dessen Bodenanordnung zusammenhängen. Diese Spezialkonstruktionen großer Ferrosiliciumöfen können hier nicht näher erläutert werden; es sei nur nochmals erwähnt, daß ganz allgemein dieselben Gesichtspunkte bei Bau und Dimensionierung maßgebend sind, wie bei großen Carbidöfen, daß aber auf die Leichtflüssigkeit und das hohe spezifische Gewicht des Produktes ganz besonders Rücksicht genommen werden muß, was die eigenartige Disposition bei diesen Apparaten ergibt. Die ausgeführten Öfen haben sich ebenfalls als Daueröfen erwiesen, und man kann heute ruhig Aggregate von 15 000 bis 20 000 PS Belastung aufstellen und betreiben ohne irgend eine Gefahr für ihren Bestand. Das Produkt der Ferrosiliciumfabrikation wird, wie wir gesehen haben, zur raschen Abkühlung und Manipulierfähigkeit sofort nach dem Ausfließen mit Wasser bespritzt und kommt hierauf in den Kühlraum, wo die einzelnen Abstiche geputzt, von Schlackenansätzen gereinigt und als Stückware in Holzfässer oder Kisten verpackt werden, und zwar in der Regel in Mengen von 100 bis 200 kg. Diesem Verpacken geht beim 50 proz. FeSi oft ein Paraffinieren voraus, während die höherprozentigen Marken dies kaum erfordern (s. o.).

Zusammenfassend können wir sagen, daß der Ferrosiliciumprozeß den ersten Metalllegierungsprozeß darstellt, der fabrikatorisch mit großen Herdbelastungen im elektrischen Ofen realisiert worden ist. Gleichzeitig ist er der erste derartige elektrische Prozeß, der mit regelmäßigen Schlackenflüssen arbeitet, die Anwendung von Spannungen über 90 Volt im Herd gestattet und auch technisch durchgebildet hat. Darin liegt seine Bedeutung für die Zukunft der großmetallurgischen Darstellung von Metalllegierungen und Metallen im elektrischen

Ofen; denn es ist sicher, daß man von hier aus Prozesse mit ähnlichen Schlackeneigenschaften mit Herdspannungen von 200 bis 300 Volt und mehr rationell durchführen wird. Damit haben wir dann das Bindeglied zwischen den großen Niederspannungsöfen, von denen wir die Carbidöfen als Hauptrepräsentanten kennen gelernt haben, und Apparaten der Hochspannungsflamme, die hinüberführen zu den Gasreaktionen, vor uns. Neben der weiteren Steigerung der Herdspannung liegt die Zukunft der Ferrosiliciumerzeugung auch in der Eindeckung der großen Aggregate und der Ausnutzung der Ofengase für den Prozeß selbst oder für andere sekundäre Reaktionen. Erwähnen wir beispielsweise die Reduktion der Eisenoxyde durch das entweichende CO-Gas, die uns das Eisen in reduzierter, geschmolzener und flüssiger Form dem Ofenprozeß zuführen würde. Wahrscheinlicher aber ist, daß die Gase der Ferrosiliciumöfen zu anderen metallurgischen Zwecken Verwendung finden werden, und dies um so mehr, als die Fabrikation dieses Produktes in absehbarer Zeit an die Orte der Stahlerzeugung übersiedeln wird, für welche sie ein wichtiges Hilfsmaterial liefert, und wo für die reinen CO-Gase des FeSi-Prozesses ganz andere Verwertungsmöglichkeiten bestehen.

Die technische Gewinnung von Eisen und Stahl im elektrischen Ofen.

Von Prof. Dr. **B. Neumann** (Darmstadt).

Die Verwendung elektrischer Energie zur Erzeugung und Veredelung von Metallen ist für einzelne Metalle von so großer Bedeutung geworden, daß die Metallurgie dieses Hilfsmittel nicht mehr entbehren kann. In einigen Fällen sind dabei ältere Verfahren durch die Einführung des elektrischen Stromes verbessert und verbilligt worden (Kupferraffination, Edelmetallscheidung), in anderen Fällen wurden aber auch ganz neue Wege erschlossen (Gewinnung von Aluminium, Magnesium, Calcium). Welche Erfolge auf beiden Wegen erzielt worden sind, erkennt man sofort, wenn man sieht, daß bereits mehr wie die Hälfte der Weltproduktion an Kupfer durch Elektrolyse raffiniert wird (rund 400 000 Tonnen), und daß andererseits die Erzeugung von Aluminium (rund 20 000 Tonnen) die Nickelproduktion der Welt schon seit ein paar Jahren überholt hat.

Auf dem Gebiete der Metallurgie des Eisens jedoch schien es bis vor nicht allzu langer Zeit, als ob hier — wenigstens für uns bei unseren nicht sehr billigen Kraftpreisen — technisch nicht viel von der Verwendung elektrischer Energie zu erhoffen sein würde. In den letzten Jahren sind aber auch hier mit überraschender Schnelligkeit Erfolge erzielt worden, die ein weiteres rasches Aufblühen dieses jüngsten Zweiges der Elektrometallurgie als gewiß erscheinen lassen. Soweit dabei die Erzeugung und Raffination von Stahl in Frage kommt, ist die erfreuliche Tatsache festzustellen, daß die erfolgreiche technische Durchbildung dieser Verfahren deutschem Fleiße und deutscher Gründlichkeit zu verdanken ist, und daß wir deshalb auch mit einer Erzeugung von 19 536 Tonnen Elektrostahl im Jahre 1908 an der Spitze aller Länder[1]) marschieren.

In der Eisenindustrie ist die elektrische Energie schon seit längerer Zeit in verschiedener Form nutzbar gemacht worden. Sie dient zur Erregung von Magneten bei der Aufbereitung und Anreicherung von

[1]) Frankreich erzeugte 1908 2289 Tonnen Elektrostahl, neben 18 000 Tonnen Ferrolegierungen. Von anderen Ländern ist keine Statistik bekannt.

Eisenerzen, zur Erzeugung von Licht und zur Kraftübertragung. Am Hochofen werden Aufzüge, im Stahlwerk Krane, Walzwerke, Chargiervorrichtungen, Hebemagnete usw. elektrisch bedient. Aber erst in den letzten Jahren sehen wir die elektrische Energie auch noch in anderer Form in die Eisenhütten einziehen, indem sie als außerordentlich reine Wärmequelle benutzt wird, welche Hitzegrade und chemische Reaktionen ermöglicht, die von den bisherigen Wärmequellen und Öfen nicht geleistet werden konnten.

Die ersten praktischen Versuche in dieser Richtung gehen auf die Gebrüder Siemens in die Jahre 1878 bis 1880 zurück; sie sind in gewissem Sinne grundlegend geblieben und werden später noch ausführlicher erwähnt werden.

Es soll nun hier gleich noch die Frage angeschnitten werden, ob nicht auch die Elektrolyse in wässeriger Lösung oder im Schmelzfluß für Eisen irgendwelche praktische Bedeutung haben könnte. Diese Frage ist bis jetzt, soweit es sich um technische Massenerzeugung von Eisen handelt, immer verneint worden, und es besteht wenig Aussicht, daß auf diesem Wege ein Erfolg zu erreichen sein wird. Anders liegt der Fall, wenn man unter praktischer Nutzanwendung nicht die technische Massenerzeugung versteht, sondern die Möglichkeit einer Raffination oder die Erzeugung geformter Gegenstände ins Auge faßt. Tatsächlich sind im letzten Jahre in dieser Richtung Versuche unternommen worden, die einen erheblichen Fortschritt bedeuten[1]). Auf der einen Seite handelt es sich dabei um die Erzeugung von absolut reinem Eisen, wie es uns kein anderes Verfahren bisher liefern konnte, auf der anderen Seite wurde versucht, im elektrolytischen Bade direkt nahtlose Rohre und Bleche zu gewinnen, wodurch die Elektrolyse vielleicht konkurrenzfähig werden könnte.

Für Legierungszwecke und für wissenschaftliche Untersuchungen werden größere Mengen möglichst reinen Eisens gebraucht. Man wußte vom Elektrolyteisen bisher nur, daß es ohne weiteres auch nicht als rein angesehen werden durfte. A. Müller[2]) hat uns jetzt durch eine außerordentlich sorgfältige Untersuchung den Weg gezeigt, wie man durch Elektrolyse (wiederholte Raffination) zu einem Eisen kommen kann, welches nur noch 0,03 Proz. Gesamtverunreinigungen enthält. Eine solche Reinheit konnte auf anderem Wege[3]) nicht erlangt werden.

Den Gedanken, durch Elektrolyse, ähnlich wie bei dem Elmore-Kupfer-Verfahren, nahtlose Rohre aus Eisen herzustellen, hat Cowper-Coles in die Praxis umzusetzen versucht. Er benutzte als Elektrolyt eine 20proz. Kresylschwefelsäure, die mit Eisen gesättigt ist und die mit aufgewirbeltem Eisenoxyd in Kontakt gehalten wird. Bei

[1]) Neumann, Zeitschr. f. Elektrochemie 1909, S. 454. — [2]) Müller, Metallurgie 1909, S. 145. — [3]) Kreusler, Ber. d. D. phys. Ges. 1908, 6, 344.

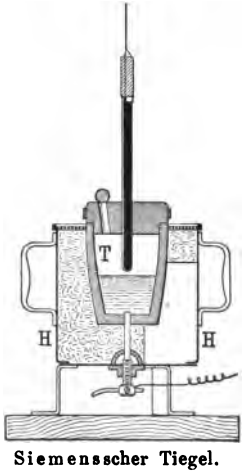
70° und 10 Amp./qdm Stromdichte überzieht man einen verbleiten, rotierenden Eisendorn mit Eisen und zieht später durch Erhitzen das entstandene Rohr ab. Die weitere Entwicklung dieses neuen Industriezweiges und das finanzielle Ergebnis bleibt noch abzuwarten.

Die Anfänge der elektrothermischen Eisenerzeugung.

Den ersten elektrothermischen Ofen zur Reduktion von Eisenerzen hatte bereits 1853 ein Franzose Pichon konstruiert. In diesem Ofen sollte durch den zwischen zwei horizontal angeordneten Kohlenelektroden übergehenden Lichtbogen Erz oder Metall hindurchfallen und dadurch zum Schmelzen kommen.

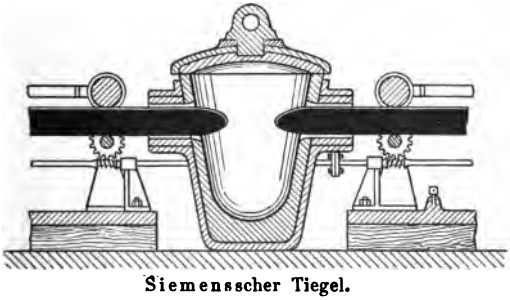
Anfang der 70er Jahre hatte auch Werner v. Siemens den Gedanken aufgenommen, Eisen und Stahl auf elektrischem Wege zu schmelzen. Auf seine Veranlassung beschäftigte sich William Siemens mit dieser Frage und führte 1880 in einem Vortrage „Über Anwendung des dynamo-elektrischen Stromes zur Schmelzung schwerflüssiger Stoffe in beträchtlichen Mengen" die von ihm konstruierten Öfen vor. Siemens benutzte als Öfen Tiegel, durch deren Boden und Deckel Elektroden geführt waren. Zunächst war der obere Pol wassergekühlt und der untere bestand aus einer Platinspitze, bald ging er aber zu der Anordnung über, die Fig. 1 zeigt, bei welcher der wassergekühlte Pol von unten eingeführt wurde, während als obere Elektrode ein Kohlenstab diente. Ein mit Deckel versehener, aus schwer schmelzbarem Material bestehender Tiegel war, umgeben von Holzkohle oder schlecht leitendem Material, in ein Metallgefäß eingesetzt; die untere Elektrode war mit dem positiven Pol der Maschine verbunden, weil hier die größte Wärmewirkung stattfinden sollte. In diesem Ofen kommt das zu schmelzende Material mit dem Lichtbogen direkt in Berührung. Siemens konstruierte aber auch einen ähnlichen Ofen mit horizontalen Elektroden, den Fig. 2 zeigt, in welchem die Erhitzung nur indirekt geschieht. In

Fig. 1.



Siemensscher Tiegel.

Fig. 2.



Siemensscher Tiegel.

diesen Öfen gelang es ihm, Eisen aus Erzen auszuschmelzen, strengflüssige Metalle zu reduzieren und Metalllegierungen herzustellen. Diese beiden genannten Ofenformen sind vorbildlich geworden für Ofenformen, die heute für die Stahlraffination und Stahlschmelzung in praktischem Gebrauche stehen. Es gelang Siemens, mit einem Strome von 40 Amp. und 37 Volt in 15 Minuten 500 g Stahl, und mit 250 bis 300 Amp. in 20 Minuten 2700 g Schmiedeeisen einzuschmelzen. Von Feilenstahl wurden, wenn der Tiegel warm war, 9 kg in der Stunde, Platin 3,6 kg in 15 Minuten eingeschmolzen. Bei näherer Betrachtung der so geschmolzenen Produkte mußte man aber leider die Entdeckung machen, daß sich die Materialien in ungünstiger Weise verändert hatten. Das Schmiedeeisen war ungeschmeidig und kristallinisch geworden, der Feilenstahl war voller Blasen; dagegen blieb graues und weißes Roheisen und Ferrosilicium unverändert, weißes Roheisen ging durch Kokszusatz schnell in gutes graues Roheisen über. Die Ursache dafür, daß das Schmiedeeisen ein verbranntes Produkt lieferte und der Tiegelstahl in blasigen Rohstahl verwandelt wurde, ist in der Hauptsache darin zu suchen, daß das Metall unnötig überhitzt worden sein muß und daß es Gelegenheit fand, aus der Elektrode (oder der Tiegelwand) Kohlenstoff aufzunehmen. Derartige am Anfange jedes neuen Verfahrens auftretende Schwierigkeiten hat man natürlich bei den neueren Elektrostahlverfahren zu überwinden gelernt.

Nach dem Bekanntwerden der Siemensschen Versuche sind eine große Anzahl anderer Vorschläge für Ofenkonstruktionen[1]), die demselben Zwecke dienen sollten, bekannt geworden, ohne daß es diesen gelungen wäre, einen praktischen Erfolg zu erzielen.

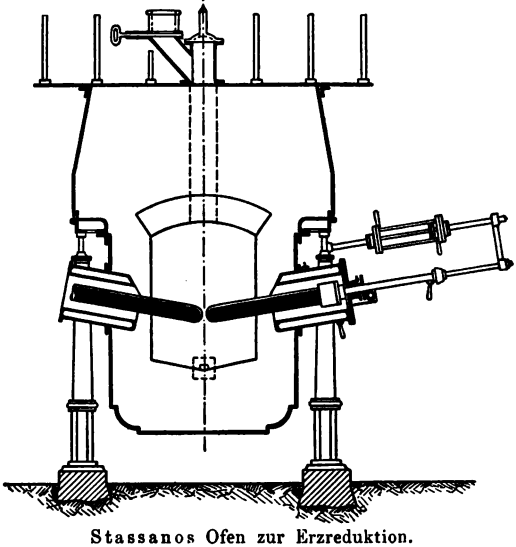
Der erste, welcher mit seinen Ofenkonstruktionen durch Versuche in großem Maßstabe die Möglichkeit der technischen Gewinnung von Eisen aus dem Erze bewies, und dadurch die allgemeine Aufmerksamkeit auf dieses Gebiet lenkte, war der italienische Hauptmann Stassano. Er ließ sich 1898 in verschiedenen Ländern sein „Verfahren zur fabrikmäßigen Gewinnung von flüssigem, schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehaltes" schützen. Die Eisenerze sollten dabei direkt mit Holzkohle durch die strahlende Wärme des elektrischen Flammbogens reduziert und das gewünschte Produkt durch Verschlackung der Verunreinigungen erzielt werden.

Stassano lehnte sich bei seinen ersten Versuchsöfen ganz an die Form des Eisenhochofens an; die beiden horizontalen Elektroden wurden da in den Ofen eingeführt, wo Rast und Gestell aneinander stoßen. Er kam aber bald von einer besonderen Ausbildung von Schacht und Rast ab, und der zuletzt in Darfo im Camonicatale (Lombardei) gebaute 500pferdige Ofen zeigt nur noch den Schmelzraum und einen kurz

[1]) Näheres hierüber vgl. Neumann, „Elektrometall. des Eisens", S. 5 f. Knapp, Halle, 1907. — Borchers, „Der elektrische Ofen". Knapp, Halle, 1909.

gehaltenen Ofenschacht; er ruht auf vier Säulen und ist mit zwei hydraulisch bewegten Elektroden ausgerüstet, die durch wassergekühlte Dichtungen in den Ofen hineinragen. Fig. 3 zeigt den Ofen im Schnitt, Fig. 4 die äußere Ansicht. Ein Wechselstrom von 2000 Amp. und 170 Volt erzeugte einen mächtigen über 1 m langen Lichtbogen. Die Charge bestand aus Erz, Holzkohle und Kalk; die Mischung war vorher mit Pech in Brikettform gebracht worden.

Fig. 3.



Stassanos Ofen zur Erzreduktion.

Stassano hat außer diesem Ofenmodell noch einige andere konstruiert, die später bei der Stahlerzeugung besprochen sind; der eben angegebene Ofen ist aber deshalb bemerkenswert, weil er einesteils der Vorläufer der anderen ist, und weil er anderenteils wohl das einzige Bei-

Fig. 4.

Stassanos Erzreduktionsofen in Darfo.

spiel geblieben ist, daß in ein und demselben Ofen in einer Schmelzung direkt aus dem Erz das raffinierte Produkt gewonnen werden sollte und schließlich auch gewonnen wurde. Dieser Erfolg konnte aber nur dadurch erreicht werden, daß Stassano außerordentlich reine Erze verwendete, daß er alle in den Ofen eingeführte Produkte genau analysierte und so durch genaue Überwachung des Einsatzes auch die Beschaffenheit des Endproduktes ziemlich sicher in der Hand hatte. Hierdurch erhielt er auch genaue Kenntnis von der Reduktionswirkung des Ofens, dem Metallausbringen, dem Grade der Raffination und dem thermischen Wirkungswerte des Schmelzapparates. Nachstehend soll als Beispiel eine solche Schmelzoperation verfolgt werden:

Zusammensetzung der Materialien:

Eisenglanz von Elba		Kalkstein	
Fe_2O_3	93,02 Proz.	CaO	51,21 Proz.
MnO	0,62 „	MgO	3,11 „
SiO_2	3,79 „	Al_2O_3 + Fe_2O_3	0,5 „
S	0,058 „	SiO_2	0,9 „
P	0,056 „	CO_2	43,43 „
CaO . MgO	0,5 „		
H_2O	1,72 „		

Holzkohle		Pech	
C	92,42 Proz.	C	59,2 Proz.
Asche	3,88 „	Kohlenwasserstoffe	3,88 „
H_2O	5,70 „	Asche	0,27 „

Zusammensetzung der Charge:

Eisenerz	1000	davon aufgegeben 61,1 kg.
Kalk	125	
Kohle	160	
Pech	120	

Die Beschickung enthält:

Fe_2O_3	40,460 kg	aus dem Erz.	CaO	2,784 kg	aus den Zuschlägen.
MnO	0,269 „		MgO	0,169 „	
SiO_2	1,639 „		SiO_2	0,049 „	
CaO	0,217 „		Fe_2O_3	0,026 „	
H_2O	0,748 „		CO_2	2,362 „	
C	6,293 kg	aus der Kohle.	C	3,090 kg	aus dem Pech.
Asche	0,270 „		Asche	0,014 „	
H_2O	0,396 „		H_2O	2,116 „	

Aufgegeben wurden		Erhalten wurden		Es sind also		
Fe	28 297,860 g	Fe	25 908,220 g	Fe	91,55 Proz.	ausgebracht.
Mn	208,085 „	Mn	27,560 „	Mn	86,76 „	verschlackt.
Si	791,463 „	Si	12,480 „	Si	98,42 „	
S	25,222 „	S	19,500 „	S	22,39 „	
P	24,353 „	P	1,430 „	P	94,13 „	

Erzielt wurden 26 kg eines schmiedeeisenartigen Produktes mit 99,647 Proz. Fe, 0,106 Proz. Mn, 0,048 Proz. Si, 0,073 Proz. S, 0,0055 Proz. P und 0,120 Proz. C.

Verlauf der Arbeiten. Die Ladung begann 12 Uhr 52 Min., gleichzeitig wurde der Strom, 1000 Amp. und 100 Volt, angelassen und beständig in dieser Höhe gehalten. Um 1 Uhr 40 Min. war das Chargieren beendigt, um 2 Uhr 18 Min. war das Metall geschmolzen und wurde abgestochen. Die aufgewandte Energiemenge betrug also

$$100 \,.\, 1000 \,.\, 86 = 8\,600\,000 \text{ Volt-Amp.-Minuten,}$$

welche bei einem $\cos\varphi$ von 0,8 gleich sind

$$\frac{8\,600\,000 \,.\, 0{,}8}{60} = 114{,}666 \text{ Kilo-Wattstunden}$$

oder

$$\frac{114{,}666}{735} = 156 \text{ PS-Stunden.}$$

Thermisches Endergebnis. Theoretisch sind erforderlich:

Zur Reduktion des im Endprodukte enthaltenen Eisens $\frac{25\,908{,}22}{112} \cdot 192{,}2$	44 458,120 Kal
Zur Reduktion des im Endprodukte enthaltenen Mangans $\frac{27{,}56}{55} \cdot 94{,}6$	47,880 „
Zur Reduktion des im Endprodukte enthaltenen Siliciums $\frac{12{,}48}{28} \cdot 219{,}2$	93,936 „
Zum Schmelzen des Metalles 26 . 350	9 100,000 „
„ Schmelzen der Schlacke 5300 . 600	3 180,000 „
„ Verdampfen des Wassers und Verwandeln desselben in Dampf von 100° 1,144 . 637	728,720 „
„ Überhitzen des Wasserdampfes auf 500° 1,144 . 400 . 0,48	219,648 „
„ Brennen des Kalkes 5,437 . 425	2 310,725 „
„ Überhitzen der Kohlensäure auf 500° $\frac{2{,}362}{0{,}044} \cdot 500 \,.\, 0{,}016$	424,000 „
„ Überhitzen der Kohlenwasserstoffe auf 500° 2,116 . 500 . 0,27	318,860 „
„ Überhitzen des bei der Reduktion von Mangan und Eisen entstehenden Kohlenoxyds auf 500° $\left(3 \cdot \frac{25\,908{,}220}{112} + \frac{27{,}56}{55} + 2 \cdot \frac{12{,}48}{28}\right) . 500 \,.\, 0{,}0068$ . . .	2 237,111 „
Summe	63 155,008 Kal
Die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd bei den Reaktionen liefert 8,023 . 2175	17 450,000 „
Theoretisch notwendige Wärmemenge	45 705,008 Kal

Da die gelieferte Wärme 156 . 635,3 = 100 106,8 Kal. beträgt, so ist die thermische Leistung $\frac{45\,705 \,.\, 100}{100\,106{,}8} = 45{,}65$ Proz.

Stassano ist es bei seinen Versuchen in dem kleineren Ofen in Darfo gelungen, den thermischen Nutzeffekt bis auf 61,33 Proz. zu

steigern, und zwar dadurch, daß die Energiezufuhr je nach den Bedürfnissen angepaßt wurde und zwar beim Einschmelzen gesteigert, während der Zeit der Raffination herabgemindert wurde. Der Energieaufwand berechnet sich im letzteren (günstigsten) Falle zu 3155 Kilowattstunden, bei dem vorher angegebenen Schmelzversuche zu 4411 Kilowattstunden für 1000 kg Fertigprodukt.

Zu einer industriellen Ausnutzung dieses elektrischen Eisenerzeugungsverfahrens von Stassano ist es nicht gekommen; die Anlage in Darfo ist eingegangen.

Man ist auch heute davon abgekommen, in einer einzigen Operation aus dem Erz direkt Stahl oder Schmiedeeisen herstellen zu wollen, sondern trennt den Prozeß, wie auch sonst in der Eisenindustrie, in zwei Teile, die Rohmetallerzeugung und die Raffination des Rohmetalles. Die Bedingungen für beide Prozesse sind ganz verschieden und demnach sind auch die zu verwendenden Apparate in ihrer Konstruktion abweichend.

Vor der Besprechung der einzelnen in der Praxis angewandten Verfahren dürfte es empfehlenswert erscheinen, erst einmal einen Blick auf die Konstruktionsprinzipien der verwendeten Öfen zu werfen.

Die Ofensysteme.

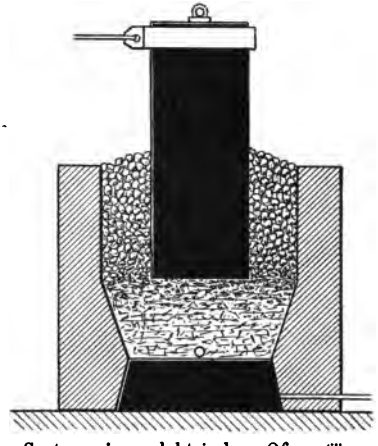
Roheisen und Stahl bzw. Schmiedeeisen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung dadurch, daß das Rohmetall mehrere Prozente Nebenbestandteile, unter ihnen hauptsächlich Kohlenstoff, aufweist, während im raffinierten Produkte die Verunreinigungen und mit ihnen der Kohlenstoff nur in Spuren bzw. in ganz bestimmten Mengen auftreten dürfen. Hieraus ergibt sich für die Konstruktion der elektrischen Öfen schon der Fingerzeig, daß zur Roheisenerzeugung einfachere Öfen mit Kohlenelektroden oder Kohlenauskleidung anwendbar sein werden, während andererseits für die Konstruktion der Stahlöfen die Forderung gestellt werden muß, daß entweder keine Kohlenelektroden zur Verwendung kommen, oder daß bei Verwendung solcher Elektroden eine Berührung des Metallbades mit diesen ausgeschlossen ist, um eine unfreiwillige Rückkohlung unmöglich zu machen. Nachstehend soll nun gezeigt werden, wie die verschiedenen Ofensysteme dieser Aufgabe gerecht zu werden versuchen.

A. *Roheisenöfen.* Die Roheisenöfen, soweit solche für praktische Versuche gedient haben oder speziell für diesen Zweck konstruiert wurden, haben ihre Grundform den Carbidöfen entlehnt, und die Erfahrungen beim Bau und Betrieb von Groß-Carbidöfen und Ferrosiliciumöfen sind später der Konstruktion großer elektrischer Roheisenöfen zugute gekommen.

Die Roheisenöfen, in denen Keller seine Versuche der kanadischen Kommission vorführte, und der Ofen mit seinen verschiedenen Abände-

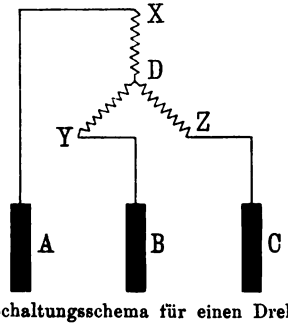
rungen, mit denen Héroult in Kanada allerlei Schmelzversuche kanadischer Erze durchführte, zeigten eine Einrichtung, welche die schematische Zeichnung der Fig. 5 wiedergibt. Die Öfen bestehen in der Hauptsache aus einem von einem Eisenmantel umgebenen Ofenschacht aus feuerfestem Material mit einer aus einem Kohlenblock oder Kohlenstampfmasse bestehenden Sohle, mit welcher der eine Pol der Maschine verbunden ist. Die Leitung des anderen Poles führt zu einem beweglichen, meist an Rollen aufgehängten Kohlenblock, welcher von oben in den Ofen hineingeführt wird. Zur Ingangsetzung erzeugt man zwischen unterer und oberer Elektrode, meist durch eine Zwischenlage von Koks, einen Lichtbogen und gibt die Charge, bestehend aus Eisenerz, dem nötigen Kalk und der für Reduktion und Kohlung erforderlichen Menge Kohle, um die Elektrode herum auf. Der Strom geht durch die Charge, erhitzt dieselbe, Eisen wird reduziert, gekohlt und setzt sich als flüssiges Eisenbad zu Boden, die Verunreinigungen im Erz und die Brennstoffasche verschlacken. Eisen und Schlacke werden durch zwei verschiedene Stichlöcher oder beim Vorhandensein nur eines Stichloches nacheinander abgezogen.

Fig. 5.



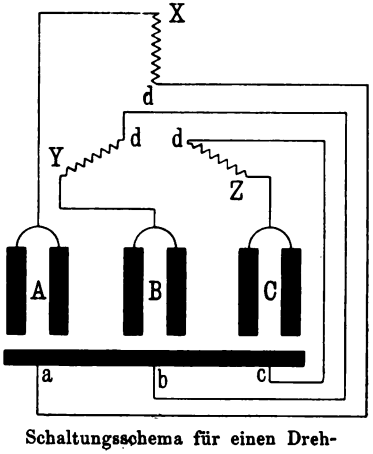
System eines elektrischen Ofens für Erzreduktion.

Fig. 7.



Schaltungsschema für einen Drehstromofen.

Fig. 6.



Schaltungsschema für einen Drehstromofen.

Bei größeren Öfen von 1000 und mehr PS ist man dazu übergegangen, anstatt einphasigen Wechselstroms Drehstrom und dement-

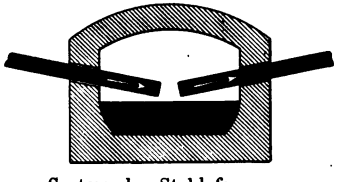
sprechend drei bzw. sechs Elektroden zu verwenden. Der von Turnbull in Baird, Kalifornien, errichtete 2000 pferdige Ofen besaß sechs Elektroden und eine leitende Bodensohle aus Kohle. Das Schaltungsschema zeigt Fig. 6. Der neue große Roheisenofen der Elektrometall-Gesellschaft in Domnarfvet, Schweden (800 PS), besitzt nur drei Elektroden ohne eine solche Bodenelektrode. Das Schaltungsschema zeigt Fig. 7. Im ersteren Falle wird je nach dem Abstande der Elektroden unter sich und von der Bodenelektrode ein verschiedener Anteil des Stromes zwischen *A* und *B*, und *B* und *C*, und *C* und *A*, und andererseits zwischen *A* und *a*, *B* und *b*, *C* und *c* übergehen; also einerseits durch die Erzmasse, andererseits durch das geschmolzene Metallbad; im zweiten Falle kann der Strom seinen Weg nur durch die Erzmasse von Elektrode zu Elektrode nehmen und das Metallbad wird indirekt warm gehalten.

B. *Stahlöfen.* Die Umsetzung der elektrischen Energie in Wärme kann in verschiedener Weise erfolgen: einmal durch Bildung eines Lichtbogens, das andere Mal durch Erzeugung Joulescher Wärme, und zwar entweder beim Durchgang des Stromes durch das Schmelzbad oder beim Durchgang durch die Ofenwandungen. Im ersten Falle würde also, wenn wir diese Erhitzungsmöglichkeiten auf den vorliegenden Gegenstand beziehen, das Stahlbad durch die strahlende Hitze des Bogens erwärmt, im zweiten Falle direkt durch Widerstandserhitzung, im dritten Falle indirekt durch die durch Widerstandserhitzung erwärmten Wandflächen des Ofens. Nur wenige der elektrischen Öfen benutzen nur eine einzige dieser Erhitzungsarten, meist wirken mehrere derselben in ein und demselben Ofen zusammen. Wir finden also bei dem Betriebe der Elektrostahlöfen in großem Maßstabe die Erhitzungsarten wieder, wie sie uns von der elektrischen Beleuchtung bekannt sind: Bogenlampen, Glühlampen mit leitendem Faden, und Nernstlampen mit einer erst bei höherer Temperatur leitenden Masse.

I. Lichtbogenöfen.

Der Lichtbogen geht zwischen zwei oder mehreren Elektroden über oder zwischen den Elektroden und dem Schmelzbade. Die Elektroden bestehen aus Kohle. Zur ersteren Art, wobei die Erhitzung also allein durch Strahlung stattfindet, gehört der Stassano-Ofen. Die Elektroden durchbrechen seitlich die Ofenwandungen, sie sind etwas gegen die Herdsohle geneigt, um den Bogen möglichst nahe an das Bad zu bringen. Fig. 8 zeigt schematisch die Anordnung. Stassano benutzt in seinem stehenden Ofen ein oder drei Paar Elektroden, in dem rotierenden Ofen drei Elektroden, die durch Drehstrom gespeist werden.

Fig. 8.



System des Stahlofens von Stassano.

Im zweiten Falle geht der Bogen zwischen Elektrode und Bad über, der Strom durchfließt dann das Bad, sich dabei teilweise in Joulesche Wärme umsetzend. Die Elektroden sind vertikal angeordnet, sie durchbrechen das Ofengewölbe, zwischen Elektrode und Metall befindet sich eine Schlackenschicht, so daß keine Kohlung durch die Elektrodensubstanz eintritt.

Zu dieser Gattung Öfen gehören die Systeme Girod und du Giffre (Fig. 9 u. 10). Beim ersteren fließt der Strom vom Bade durch wasser-

Fig. 9.

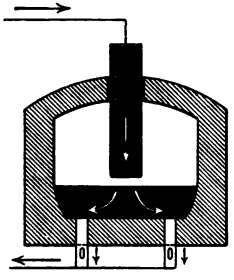
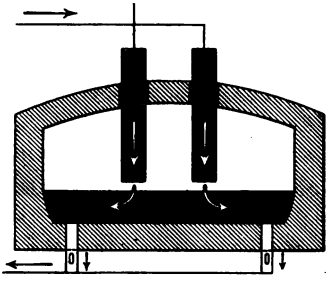


Fig. 10.

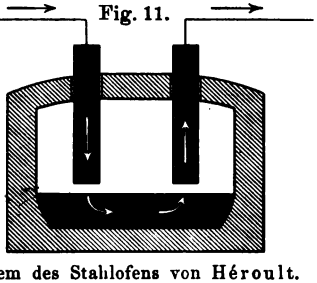


System der Stahlöfen von Girod und du Giffre.

gekühlte Bodenelektroden aus Stahl zur Stromquelle zurück. Bei kleinen Girod-Öfen sind nur eine Kohlenelektrode und sechs Stahlelektroden vorhanden, bei großen Öfen werden vier oder mehr parallel geschaltete Kohlenelektroden und 16 oder mehr ebenso verbundene Bodenelektroden verwendet.

In anderer Weise vollzieht sich der Stromein- und -austritt bei den Öfen von Keller und Héroult, hier tritt der Strom auch wieder durch eine Kohlenelektrode aus. Es sind also zwei Lichtbogen vorhanden, welche hintereinander geschaltet sind[1]). Héroult benutzt nur zwei Elektroden, Keller hat mehrere Paare parallel geschaltet. Fig. 11 zeigt schematisch die Art des Stromdurchganges durch den Ofen. Während man praktisch zur Erzeugung eines Bogens etwa 45 bis 55 Volt anwendet (Girod, du Giffre), brauchen die Öfen von Héroult und Keller naturgemäß die doppelte Spannung.

Fig. 11.



System des Stahlofens von Héroult.

Die Öfen mit vertikalen Elektroden, bei denen der Bogen von der unteren (20 bis 30 cm im Quadrat messenden) Elektrodenfläche zum Bade überspringt, haben vor den Öfen mit strahlender Beheizung (Stassano) den Vorteil, daß das Ofengewölbe besser vor der Strahlung

[1]) Man arbeitet praktisch nicht so wie in dem Héroult-Patent (D. R.-P. Nr. 139 904) angegeben ist.

und dem Abschmelzen geschützt wird, und daß bei dem geringen Abstande von Bad und Elektroden die Hitze stark konzentriert zur Wirkung kommt. Diese Öfen werden mit Wechselstrom gespeist und weisen dabei einen $\cos \varphi$ von 0,85 bis 0,90 auf. Die Öfen ließen sich auch mit Gleichstrom betreiben, man tut es aber nicht wegen der höheren Anschaffungskosten der Stromerzeuger.

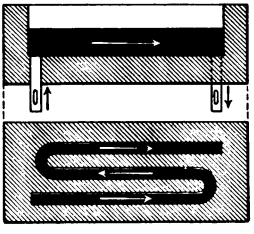
II. Widerstandsöfen.

A. *Erzeugung des Jouleschen Effektes im Schmelzbade.* In dieser Gruppe sind wieder zwei Gattungen von Öfen zu unterscheiden, nämlich solche, in denen der Strom direkt durch Elektroden zugeführt wird, und solche ohne Elektroden, bei welchen die im Eisenbade kreisenden Ströme durch Induktion erzeugt werden. Letztere Art Öfen, die Induktionsöfen, haben große technische Bedeutung erlangt.

Wohl bei jedem Elektrostahlofen geht ein Teil des Stromes durch das Bad; die hierdurch erzeugte Wärme regelt sich nach dem bekannten Gesetz von Joule $i^2 . r . t$, wobei i die Stromintensität, r der Widerstand des Leiters, t die Zeitdauer der Einwirkung bedeutet. Theoretisch müßte diese Art der Erhitzung des Metallbades die beste sein, denn die Wärme wird direkt im Metall erzeugt. Da aber das Eisenbad einen außerordentlich kleinen elektrischen Widerstand hat, so muß man zu übermäßig großen Stromstärken bei niederer Spannung greifen, was die direkte und ausschließliche Anwendung dieser Erhitzungsmethode praktisch fast unmöglich erscheinen läßt.

Auch diese Art der elektrischen Heizung eines Stahlbades ist in größerem Maßstabe versucht worden. Gin hat diese Idee in die Praxis umzusetzen versucht. Infolge des geringen Widerstandes des Bades war er gezwungen, einen sehr schwachen Badquerschnitt bei entsprechender Länge des Bades zu wählen; dies suchte er durch einen langen schmalen, oftmals hin und her gehenden, mit Eisen gefüllten Kanal zu erreichen. Die Stromzuführung geschah durch wassergekühlte Stahlblöcke. Der Ginsche Kanalofen war aber praktisch ein Mißgriff. Fig. 12 zeigt schematisch die Anordnung des Kanalofens.

Fig. 12.



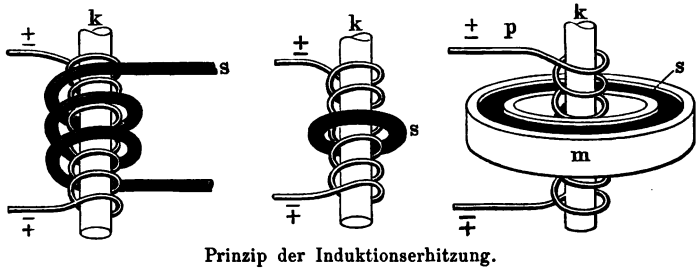
System des Ginschen Kanalofens.

Praktisch viel wichtiger wie der Kanalofen ist der Induktionsofen geworden. Wendet man den Kunstgriff, Ströme beliebiger Intensität einem metallischen Leiter zu induzieren, auf elektrische Öfen an, so erreicht man mehrere Vorteile gegenüber der direkten Zuführung, auch sind dann keine besonderen Elektroden zur Verbindung mit dem Bade mehr nötig. Der Induktionsofen für elektrische Eisenschmelzung stellt, kurz gesagt, einen Wechselstromtransformator vor, dessen sekundärer Stromkreis aus einer

einzigen, kurzgeschlossenen Windung besteht, in welcher mit derart hohen Stromdichten gearbeitet wird, daß der den Sekundärkreis bildende Leiter in Schmelzfluß kommt und geschmolzen erhalten werden kann.

Zum besseren Verständnis dieser Ofenkonstruktion sei hier etwas ausführlicher auf die elektrischen Grundlagen derartiger Einrichtungen eingegangen. Fig. 13 zeigt zwei übereinander gelagerte Drahtspiralen, die voneinander isoliert sind. Durchfließt ein Strom die eine Spirale, so wird in der anderen ein sekundärer Strom induziert Bringt man nun in die primäre Spirale einen Kern von weichem Eisen, bestehend aus einem Bündel Eisendrähten, so wird die Wirkung außerordentlich verstärkt. Im Sekundärkreise ist, abgesehen von unvermeidlichen Verlusten, die Gesamtenergie (Produkt aus Stromstärke und elektromotorischer Kraft) dieselbe wie im Primärkreise, das Verhältnis der beiden Faktoren läßt sich aber nach Wunsch ändern, indem man die Anzahl und den Querschnitt der Windungen ändert. Ein hochgespannter Strom von niedriger Amperezahl in dem Primärkreise kann daher leicht

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.



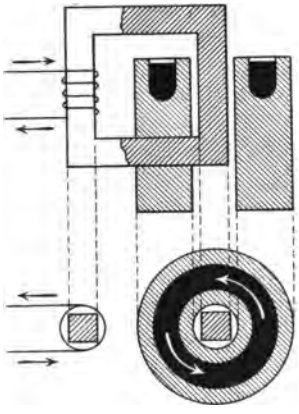
Prinzip der Induktionserhitzung.

in einen schwach gespannten Strom von großer Stromstärke im sekundären Stromkreise umgewandelt werden, wenn man, wie es die Fig. 13 zeigt, im Sekundärkreise *s* nur wenige Windungen von relativ großem Querschnitt benutzt. Verringert man die Zahl der Sekundärwindungen weiter, so kommt man schließlich zu dem in Fig. 14 dargestellten Grenzfalle, daß der Sekundärkreis *s* nur noch aus einem einzigen Ringe *s* besteht, den man dann unter geeigneten elektrischen Bedingungen mit derartigen Stromstärken belasten kann, daß das Metall des Sekundärkreises bis auf Weißglut erhitzt wird und schmilzt. Der Induktionsofen von Kjellin und einigen anderen Erfindern benutzt nun das eben erläuterte Prinzip, welches in Fig. 15 schematisch zur Darstellung gebracht ist. *K* ist der Eisenstab (Magneteisen), *p* die primäre Wickelung, *s* die sekundäre Windung, bestehend aus einem Ringe geschmolzenen Eisens, eingefaßt von einer Rinne aus Mauerwerk *m*.

Die reinen Induktionsöfen (zum Unterschiede von kombinierten) existieren in einer größeren Anzahl Ofenformen, die sich in der Hauptsache durch die Anordnung der Primärspule und die Ausbildung des Joches unterscheiden; bei fast allen ist im Sekundärkreise Metall und

Schlacke parallel geschaltet (Ferranti, Kjellin, Hiorth, Frick, Colby: Ausnahme: Wallin) und die Schmelzrinne hat überall gleichen Querschnitt (Ausnahme: Schneider und Gin). Die einfachste Form eines Induktionsofens zeigt uns der schematische Schnitt durch den ursprünglichen Kjellin-Ofen in Fig. 16, der jetzt ohne weiteres verständlich ist.

Fig. 16.

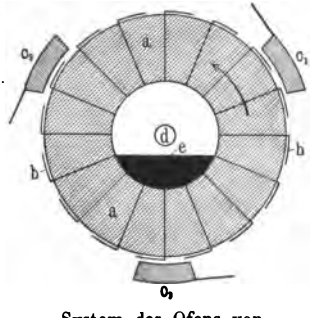


System des Induktionsofens von Kjellin.

Da im Induktionsofen der Sitz der Wärmeentwickelung im Metall selbst zu suchen ist, so erfolgt hier (im Gegensatz zu den Lichtbogenöfen) die Erhitzung der Schlacke vom Metallbade aus. Die reinen Induktionsöfen verwenden nur Wechselströme geringer Wechselzahl (5 bis 25), der Leistungsfaktor $\cos\varphi$ ist, namentlich bei Öfen mit großen Kapazitäten, gering (0,55 bis 0,7). Die Anheizung kann nur dadurch geschehen, daß man in die Rinne einen Metallring bringt, der in sich geschlossen ist (verschraubt), welcher die induzierten Ströme aufnimmt, oder daß man geschmolzenes Metall eingießt; wenn der Ofen in Betrieb ist, läßt man beim Ausgießen oder Abstechen einen Teil des flüssigen Metalles zurück und hält so den Ofen immer in Gang.

B. *Widerstandsöfen, Erzeugung des Joule'schen Effektes in den Ofenwandungen.* Ein Verfahren, bei welchem also sozusagen das Ofengehäuse geheizt wird und die Wärmeübertragung auf das Bad nur an den Kontaktflächen stattfinden kann, ist nicht gerade als ein sehr rationelles zu bezeichnen, vorausgesetzt, daß die Erhitzung allein auf dieses Prinzip gegründet ist.

Fig. 17.



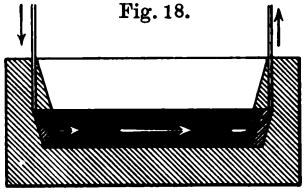
System des Ofens von Ischewski.

Der von Ischewski konstruierte (und im Laboratoriumsmaßstabe betriebene) Ofen[1]) gehört zu dieser Klasse. Wie die schematische Fig. 17 zeigt, besteht die Wandung der rotierenden Ofentrommel aus Leitern zweiter Klasse (Magnesia, Kalk, Kieselsäure, Schamotte). Zwischen den Steinen a stecken eine große Anzahl Eisenblech-Elektroden b, auf deren umgebogenen Enden $c_1 c_2 c_3$ Bürsten schleifen, die von Dreiphasenstrom gespeist werden, e ist das Eisenbad. Beim

[1]) Neumann, Stahl und Eisen 1908, Nr. 21, S. 726.

Stromdurchgang bilden sich (wenn das Ofeninnere erst durch eine andere Wärmequelle auf die nötige Temperatur gebracht worden ist, so daß die Steine leiten) eine Menge sogenannter Jablochkoff-Kerzen, welche eine intensive Erhitzung des Ofeninneren bewirken. Nachdem also erst die Ofenwand auf die nötige Temperatur gebracht worden ist, so daß die Steine leiten, geht, wie bei der Nernstlampe, Strom durch den Ofen, und die Umsetzung der elektrischen Energie in Wärme erfolgt in der Wandung.

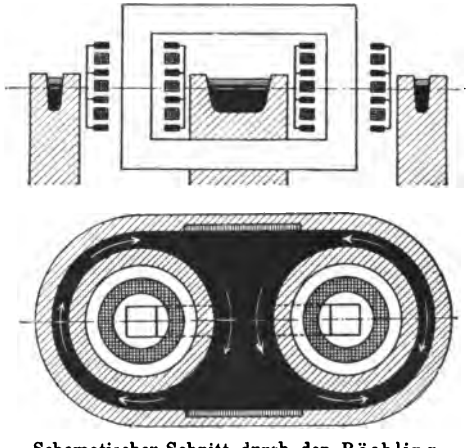
Fig. 18.



System der Widerstandserhitzung nach Röchling-Rodenhauser.

Die eben geschilderte Art der Erhitzung, die sich für sich allein kaum in die Praxis einführen wird, hat sich bereits trefflich bewährt in Verbindung mit dem Induktionssystem in der Form, wie sie Röchling-Rodenhauser in ihrem Ofen anwenden. Dieses Ofensystem ist eine Verbindung von Induktionsheizung mit direkter Widerstandserhitzung. Fig. 18 zeigt schematisch die Art der Widerstandserhitzung im Ofenfutter, Fig. 19 zwei schematische Schnitte durch den genannten Ofen für einphasigen Wechselstrom. Wir sehen hier zwei Kerne bewickelt, wodurch eine ∞förmige Schmelzrinne zustande kommt, die sich in der Mitte zu einer herdförmigen Fläche erweitert. Der sekundäre Stromkreis besteht aus zwei Teilen, einerseits aus zwei in sich kurzgeschlossenen Schmelzrinnen mit gemeinsamem Arbeitsherd, andererseits aus einer getrennt aufgesetzten Sekundärspule, die mit leitenden Teilen (Polscheiben) in Verbindung steht, welche an den Breitseiten des Ofens durch eine in der Wärme leitende, einige Centimeter starke Ofenfutterschicht hindurch die Erhitzung des Arbeitsherdes vermittelt.

Fig. 19.



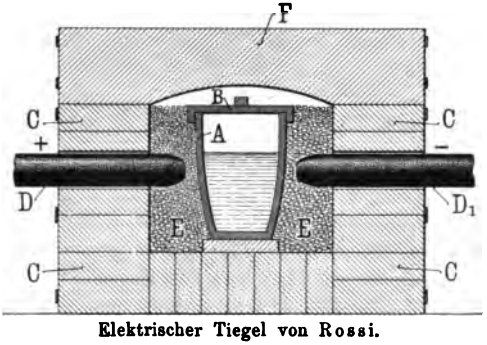
Schematischer Schnitt durch den Röchling-Rodenhauser Ofen.

Durch die Form der Schmelzrinne wird eine Verringerung des Badquerschnittes, also eine Erhöhung des Ohmschen Widerstandes in der Schmelzrinne erzielt; andererseits wird der mittlere Arbeitsherd teilweise auch noch durch direkte Widerstandserhitzung im Bade geheizt; es wird durch diese Kombination eine wesentliche Verbesserung des Leistungsfaktors erreicht und man kann diese Öfen bis zu ziemlich

großen Einsatzgewichten mit 50 Perioden betreiben, was beim reinen Induktionsofen nicht zu erreichen war.

C. *Widerstandsöfen. Erzeugung des Jouleschen Effektes in einer Widerstandsmasse und indirekte Übertragung der Wärme auf die zu schmelzende Masse.* Nur anhangsweise sind hier noch ein paar Einrichtungen zu erwähnen, bei welchen eine Widerstandsmasse (gekörnte Kohle, zerkleinerte Holzkohle, Graphit) durch den Strom erhitzt wird, welche Tiegel umschließt, in denen Reaktionen und Schmelzungen vor sich gehen. Die Wärmeübertragung durch die Tiegelwand hindurch ist natürlich keine sehr günstige, und dieses Erhitzungssystem hat nur Anwendung gefunden zum Erschmelzen von wertvolleren Eisenlegierungen. Das System wurde 1898 von Rossi angewandt, um Titanlegierungen herzustellen. Sein Ofen (Fig. 20) besteht aus Magnesitsteinen C, ist mit einem Deckel F abgedeckt, der Innenraum ist mit Widerstandsmasse E gefüllt, in welche die Kohlenelektroden D hineinreichen. Der mit titanhaltigen Eisenerzen beschickte Tiegel A wird von der Widerstandsmasse E erhitzt, sobald diese zum Glühen gebracht ist.

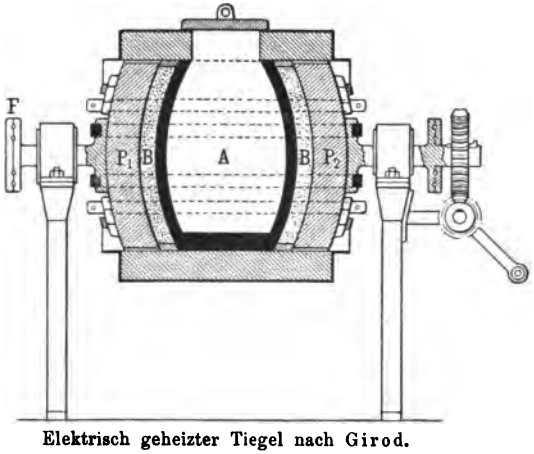
Fig. 20.



Elektrischer Tiegel von Rossi.

Girod benutzte früher zur Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen einen kippbaren Tiegel, der nach demselben Prinzip geheizt wurde. Fig. 21 zeigt die Einrichtung desselben. Der Tiegel A ist umgeben von einem als Widerstandsmasse dienenden Graphitgemenge B, welchem durch Elektroden P_1 und P_2, die zu mehreren sternförmig um den Tiegel gruppiert sind, Strom zugeführt wird. Girod hat auch noch andere Arten der Tiegelheizung durch Widerstandserhitzung angewandt.

Fig. 21.



Elektrisch geheizter Tiegel nach Girod.

Roheisenerzeugung.

I. Die Verfahren von Keller, Héroult und der Elektrometall-Gesellschaft.

Über die ersten Versuche der Eisenerzreduktion in dem Siemensschen Tiegel sind schon S. 94 einige Andeutungen gemacht worden, ebenso sind die in viel größerem Maßstabe von Stassano durchgeführten Reduktionsversuche italienischer Eisenerze bereits besprochen. Die letzteren hatten zwar bewiesen, daß unter den angegebenen Umständen das gewünschte Resultat erreicht werden konnte, die dabei notwendigen Voraussetzungen aber (genaue Analyse aller Materialien, Brikettierung der ganzen Masse), und auch das Ofensystem sind einer weiteren Ausbildung dieses Verfahrens hinderlich gewesen, es hat in der Praxis nicht Fuß fassen können. Die Anlage in Darfo ist wieder eingegangen.

Einen näheren Aufschluß über die Frage der Roheisenerzeugung im elektrischen Ofen haben diese Versuche von Stassano eigentlich nicht gebracht, da er nur mit ganz reinen Elbaerzen arbeitete. Hierdurch erzielte er allerdings eine außerordentliche Gleichmäßigkeit seines Produktes bei geringem Metallverlust (9 Proz. Eisen). Nachstehend ein paar Zahlen des erschmolzenen Eisens:

Mangan	0,095	0,092	0,083
Silicium	0,022	Spur	Spur
Schwefel	0,062	0,059	0,065
Phosphor	0,025	0,009	0,0016
Kohlenstoff	0,092	0,090	0,091

Dieses ziemlich reine Produkt ist natürlich kein eigentliches Roheisen mehr.

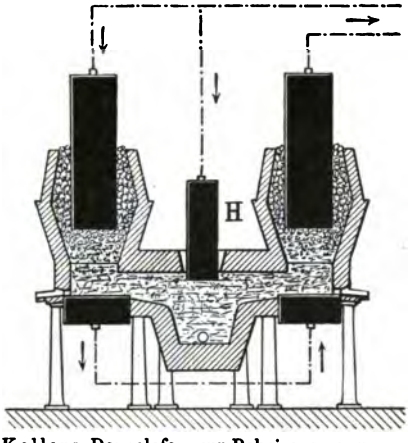
Von demselben Gedanken wie Stassano, nämlich in demselben Ofen aus dem Erz direkt Stahl herzustellen, ging auch A. Keller aus; seine Versuchsergebnisse brachten ihn aber bald hiervon ab und er zerlegte den Prozeß in zwei Teile: Reduktion und Raffination. Keller ist wohl der erste, der eingehende Versuche mit den verschiedensten Erzen (darunter chilenische Erze, neuseeländische Titaneisenerze) angestellt hat. In Kerrouse bei Hennebout und in Livet an der Romanche (Isère) hat er verschiedene Ofenmodelle probiert. In Livet stand ein Doppelofen, welcher täglich etwa 8 Tonnen Roheisen liefern konnte. Als 1904 die kanadische Kommission die europäischen Elektroeisen- und -stahlanlagen besichtigte, waren die von Keller in Livet vorgeführten Versuche der elektrischen Roheisenschmelzung die einzigen, welche wertvolle Aufschlüsse über die bis dahin unbekannten Verhältnisse gaben.

Die in Gegenwart der kanadischen Kommission für die Erzeugung von Roheisen benutzten Öfen entsprachen in ihrem Prinzip dem in Fig. 5 angegebenen Ofensystem[1]). Ein mit feuerfesten Steinen oder

[1]) Haanel, Report I; Neumann, „Elektrom. d. Eisens", S. 57.

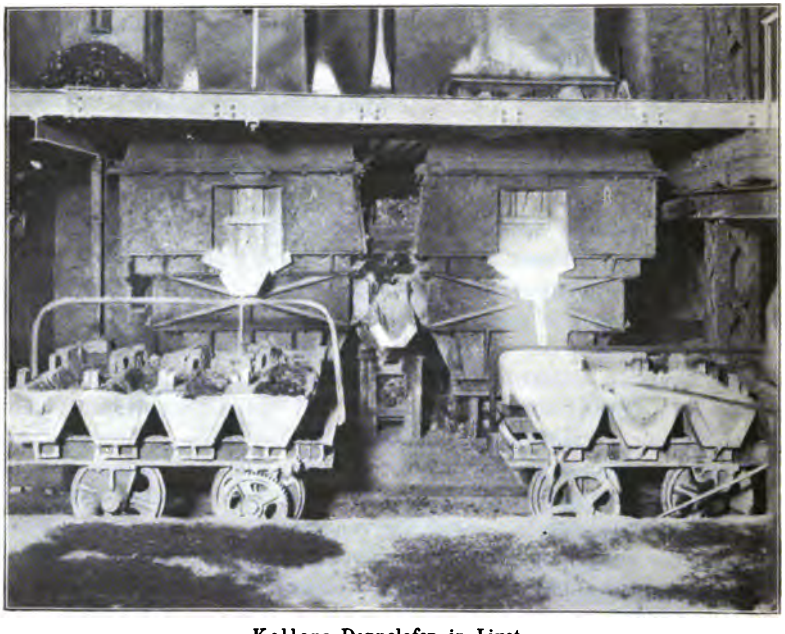
mit Dolomitmasse ausgekleideter Eisenkasten diente als Schacht, eine Kohlenplatte als untere Elektrode, und ein Kohlenblock von 850 mm Seitenlänge und 1,4 m Länge, bestehend aus vier Einzelelektroden, als obere Elektrode. Keller hatte zwei solcher Öfen miteinander durch einen gemeinsamen Sammelkanal verbunden, wie es aus der Skizze Fig. 22 ersichtlich ist. Der Strom geht zunächst den durch Pfeile angedeuteten Weg. Sobald eine gewisse Menge Metall geschmolzen ist, fließt der Strom nicht mehr durch die Bodenelektroden, sondern durch das Metallbad. Für größere Anlagen sollten dann vier Öfen in Kreuzform miteinander verbunden werden, wobei je zwei Elektroden hinter-

Fig. 22.



Kellers Doppelofen zur Roheisenerzeugung.

Fig. 23.



Kellers Doppelofen in Livet.

einander, zwei Paare parallel zu schalten wären. Wird beim Betriebe, etwa beim Abstich, die Leitung zwischen den hängenden Elektroden

(durch das Metallbad hindurch) unterbrochen, so geht dieselbe wieder durch die Bodenelektrode. In der Mitte zwischen den Ofenschächten ist noch eine Hilfselektrode *H* angebracht, welche dazu dient, Eisen, welches etwa im Sammelraume eingefroren sein sollte, wieder zum Schmelzen zu bringen. Ein solcher Doppelofen, dessen äußere Ansicht Fig. 23 wiedergibt, war damals in Livet in Betrieb; das Eisen beider Schächte vereinigte sich in dem Sammelraume und wurde alle zwei Stunden abgestochen.

Erz, Kohle und Kalk waren auf etwa 2 cm Größe zerkleinert und wurden mit Schaufeln in den ringförmigen Raum zwischen Elektrode und Ofenfutter aufgegeben. Die Zusammensetzung der Materialien war folgende:

Erz		Koks		Kalk	
Fe_2O_3	69,416	Asche	7,600	SiO_2	0,625
Al_2O_3	0,540	S	0,530	CaO	98,100
MnO	4,140	Flüchtiger C	0,710	Fe_2O_3	0,453
CaO	1,160	Fester C	91,152	MgO	0,730
MgO	0,801			P	0,07
SO_3	0,051	Quarz			
P_2O_5	0,024	SiO_2	78,02		
Glühverlust	9,990	CaO	11,56		
Rückstand	3,580				

Die Charge bestand aus 500 Tln. Erz, 100 Tln. Koks, 60 Tln. Kalk, 30 Tln. Quarz. Bei einem dreitägigen Versuche (55 Stunden) wurden aufgegeben 27 086 kg Charge, zurückgewogen 3620 kg, also sind verschmolzen 23 466 kg. Diese enthielten rechnerisch 17 715 kg Eisenerz mit 8625 kg Eisen. Ausgebracht wurden 9868 kg Roheisen (mit etwa 11 Proz. Verunreinigungen) und 2025 kg Schlacke (mit 0,8 Proz. Eisen).

Den Öfen wurde Wechselstrom zugeführt und zwar, am Ofen gemessen, 11 000 Amp. und 59,1 Volt im Mittel. Bei 55 stündigem Betriebe wurden 37 700 KW-Std. aufgewendet und 9868 kg Roheisen ausgebracht; mithin entfallen auf die Tonne Roheisen 3420 KW-Std. (0,53 PS-Jahr). Bei einem zweiten ähnlichen Versuche (48 Stunden) wurden in bezug auf die Qualität des Produktes ähnliche Resultate erzielt, die Stromzufuhr war aber ungenügend, so daß keine einwandfreie Stromverbrauchszahl erhalten wurde.

Durchschnittsanalysen der erschmolzenen Produkte sind nachstehend angegeben:

Graues Eisen			Weißes Eisen		Schlacke	
Geb. C	0,80	1,21	3,96	4,02	SiO_2	39,02
Graphit	3,42	2,72	0,09	0,12	Fe_2O_3, Al_2O_3	8,04
SiO_2	1,91	1,42	0,70	0,56	MnO	5,72
S	0,007	0,003	0,007	0,007	CaO	41,80
P	0,027	0,029	0,024	0,023	MgO	3,00
Mn	4,30	4,00	4,10	3,88	S	1,22

Als bemerkenswertes Resultat dieser Versuche ergab sich, daß es auch im elektrischen Ofen möglich ist, durch Wechsel des Kokszusatzes und des Quarzzuschlages nach Belieben graues oder weißes Roheisen herzustellen. Alle Proben weisen einen sehr niedrigen Schwefelgehalt auf (was für Elektroroheisen zwar charakteristisch ist, was hier aber immerhin teilweise auf Rechnung des hohen Mangangehaltes des Erzes gesetzt werden konnte); aller Phosphor (der Gehalt im Erz war allerdings nicht hoch) ging aus dem Erz in das Rohmetall. Für Graueisen ist wegen der größeren, für die Reduktion von Mangan und Kieselsäure nötigen Wärmemengen ein erhöhter Stromaufwand nötig. Den Koks durch Holzkohle zu ersetzen, wollte bei Kellers Versuchen nicht gelingen (ist aber später Héroult gelungen).

Der Elektrodenverbrauch konnte bei den Versuchen nicht genau festgestellt werden, Keller gibt ihn zu 17 kg für 1000 kg erzeugtes Roheisen an.

Der Kostenüberschlag nach Keller-Harbord zeigt folgendes Bild:

Erz (Hämatit mit 55 Proz. Fe)	1,842 Tonnen	zu	6 ℳ	pro	Tonne	11,04 ℳ
Koks 0,34 Tonne		zu	28 „	„	„	9,52 „
Elektroden		zu	200 „	„	„	3,08 „
Kalk						1,60 „
Arbeitslöhne			6 „	pro	Tag	3,60 „
Elektrische Energie 0,35 PS Jahre		zu	40 „			14,00 „
Unterhaltung, Amortisation, Generalunkosten						5,20 „
						48,20 ℳ

Dieser Selbstkostenpreis für die Tonne Roheisen ist zunächst stark von lokalen Verhältnissen beeinflußt und der angenommene Stromaufwand entspricht nicht den bei dem Versuche gefundenen Zahlen.

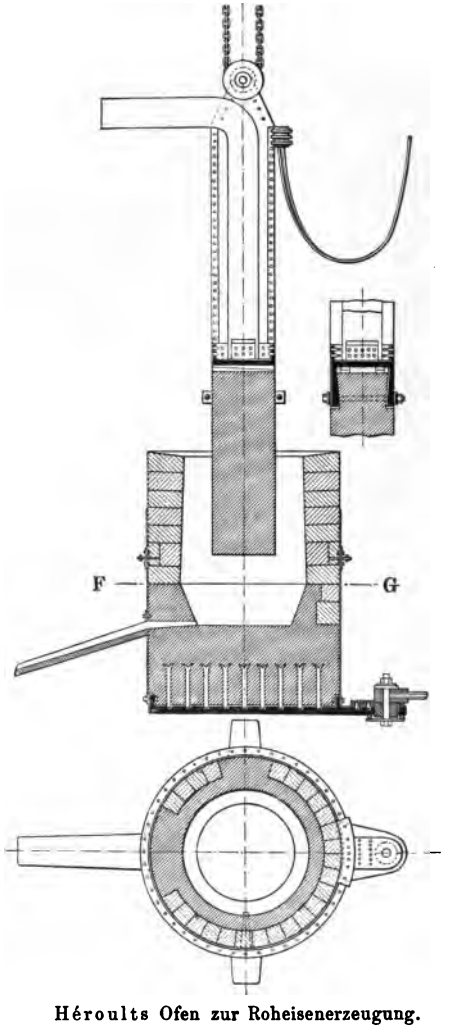
Einen weiteren Fortschritt in der elektrischen Roheisenerzeugung bedeuten die Schmelzversuche, welche Héroult im Auftrage der kanadischen Regierung Anfang 1906 in Sault-Ste.-Marie, Ontario, mit kanadischen Eisenerzen durchführte[1]). Es handelte sich dabei um die Fragen, ob Magneteisenstein trotz seiner Leitfähigkeit mit Erfolg verschmolzen werden kann, ob auch schwefelhaltige Erze, die frei von Mangan sind, ein handelsfähiges Eisen ergeben können, und ob nicht auch statt Koks Holzkohle als Reduktionsmittel Verwendung finden kann. Konnte der elektrische Ofen diese Forderungen erfüllen, so war die Möglichkeit gegeben, daß sich eine elektrische Eisenerzeugung in industriellem Maßstabe in Kanada entwickeln würde.

Héroult benutzte zur Durchführung der Schmelzversuche einen Ofen, der zwar prinzipiell demselben System angehört wie die Kellerschen Öfen, der aber doch einige sehr vorteilhafte Verbesserungen in der Konstruktion aufweist. Nach mehrfachen Änderungen erwies sich die

[1]) Haanel, Report II. Neumann, Stahl und Eisen 1907, Nr. 35; Elektrom. d. Eisens, S. 167.

in Fig. 24 angegebene Ofenform als die zweckmäßigste. Den eigentlichen Ofen umgibt ein Zylinder aus starkem Eisenblech, welcher eventueller Reparaturen wegen aus zwei Teilen zusammengesetzt ist. Der untere Teil ist mit Bolzen auf einer gußeisernen Unterplatte von 1220 mm Durchmesser befestigt. Um die Induktion möglichst gering zu machen, wurde der Eisenmantel durch eine vertikal verlaufende, 254 mm breite Kupferplatte unterbrochen. Die Seitenwände des Ofens sind mit feuerfesten Steinen ausgemauert, der eigentliche Tiegel des Ofens besteht aus Kohle. Wie der Schnitt zeigt, sind in die Bodenplatte Zapfen eingegossen, welche die Stampfmasse aus Kohle festhalten sollen. Die Kohlenauskleidung reicht bis über das Stichloch zur Linie *F*—*G*. Das Ofeninnere hatte die Form zweier Kegelstumpfe erhalten und wies folgende Abmessungen auf:

Fig. 24.



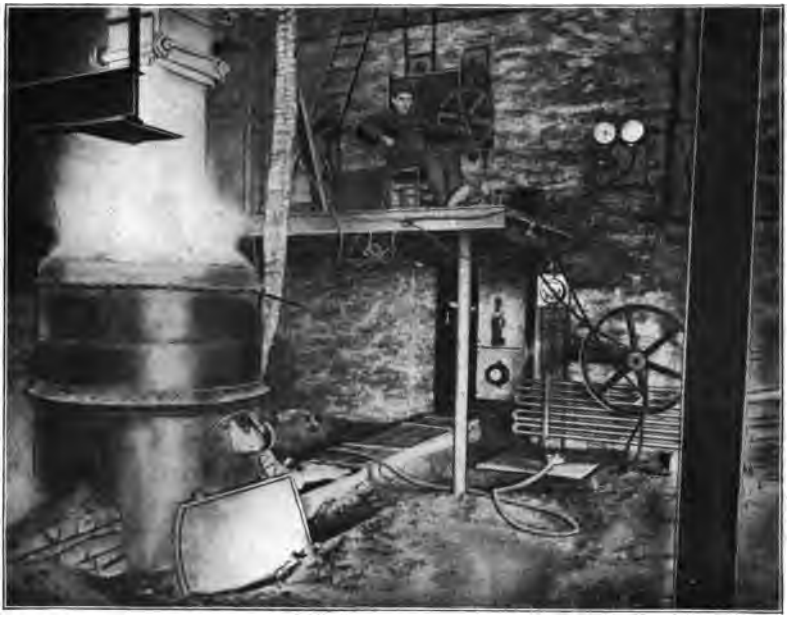
Héroults Ofen zur Roheisenerzeugung.

Durchmesser des Bodens (Ofensohle)	610 mm
Höhe des unteren Kegels .	279 „
Höhe des oberen Kegels .	838 „
Durchmesser in der Mitte	813 „
Durchmesser an der Gichtöffnung	762 „

Die benutzten Elektroden hatten einen quadratischen Querschnitt von 406 × 406 mm und eine Länge von 1,8 m. Sie waren in einen Stahlschuh gefaßt, an den zur Verbindung mit den Kabeln Kupferplatten angenietet waren, sie konnten durch eine Kette beliebig gehoben und gesenkt werden. Das Rohr *k* sollte zur Einführung von Kühlwind dienen. Der andere Stromanschluß befand sich an der Bodenplatte. Ein Strom von 2200 Volt Spannung wurde durch einen Transformator auf 50 Volt gebracht und mit dieser Spannung durch Kabel aus je 30 Aluminiumdrähten von 15,9 mm Stärke dem Bodenanschluß

und der oberen Elektrode zugeführt. Die Versuche dauerten fast zwei Monate; es wurden dabei in 150 Abstichen rund 55 Tonnen Roheisen hergestellt, und zwar kamen dabei verschiedene Sorten Magneteisenstein, ein Hämatit, gerösteter nickelhaltiger Magnetkies und titanhaltige Erze zur Verschmelzung. Fig. 25 zeigt eine Ansicht des Ofens und die Einrichtung der Anlage.

Fig. 25.



Héroults Roheisenofen in Sault-Ste.-Marie.

Nachstehend folgen einige Angaben über Schmelzversuche in diesem Ofen. Zur Verschmelzung gelangte ein Hämatit, ein schwefelarmer (I), ein schwefelreicher (II), ein phosphorreicher (III) Magnetit und ein abgerösteter, nickelhaltiger Magnetkies.

	Hämatit	Magnetit I	Magnetit II	Magnetit III	Geröst. Pyrrhotit
SiO_2	5,42	6,20	6,60	4,00	10,96
Fe_2O_3 . . .	88,90	55,42	60,74	55,31	65,43
FeO	—	23,04	17,18	25,20	—
Al_2O_3 . . .	2,51	2,56	1,48	2,24	3,31
CaO	0,61	2,00	2,84	2,40	3,92
MgO	0,30	6,84	5,50	4,00	3,53
Mn	0,16	—	—	—	—
P_2O_5	0,101	0,023	0,037	0,95	0,037
S	0,002	0,01	0,57	0,45	1,56
CO_2	—	3,41	5,053	5,45	Cu 0,41
H_2O	2,43	—	—	—	Ni 2,23

Kalkstein		Briketts		Holzkohle	
SiO_2	1,71	C	69,73	C	55,90
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,81	flücht. C . . .	4,05	flücht. C . . .	28,08
$CaCO_3$	92,85	SiO_2	15,26	H_2O	14,06
$MgCO_3$ . . .	4,40	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$.	8,92	S	0,058
P	0,004	CaO	0,90	Asche	2,54
S	0,052	MgO	0,30		
		P	0,84		

Mit diesen Materialien wurden folgende Erzgemische hergestellt und aufgegeben, wobei Produkte folgender Zusammensetzung erhalten wurden:

Zusammensetzung der Charge:

Hämatit		Magnetit I		Magnetit II	
Hämatit . . .	90,7 kg	Magnetit . .	181,4 kg	Magnetit . .	181,4 kg
Briketts . . .	27,2 „	Holzkohle . .	56,7 „	Holzkohle . .	56,7 „
Kalkstein . .	22,7 „	Sand	12,2 „	Kalkstein . .	11,3 „
				Sand	2,7 „

Magnetit III		Pyrrhotit	
Magnetit . .	181,4 kg	Geröst. Pyrrhotit .	181,4 kg
Holzkohle . .	56,7 „	Holzkohle	49,9 „
Kalkstein . .	9,1 „		

Zusammensetzung des erschmolzenen Roheisens:

Gesamt-C . . .	4,85	4,65	3,73	—	3,38
Si	0,87	1,41	3,53	1,55	4,50
S	0,018	0,012	0,042	0,015	0,006
P	—	0,024	0,034	0,520	0,037
Cu	—	—	—	—	0,87
Ni	—	—	—	—	4,12

Sonstige Versuchsdaten:

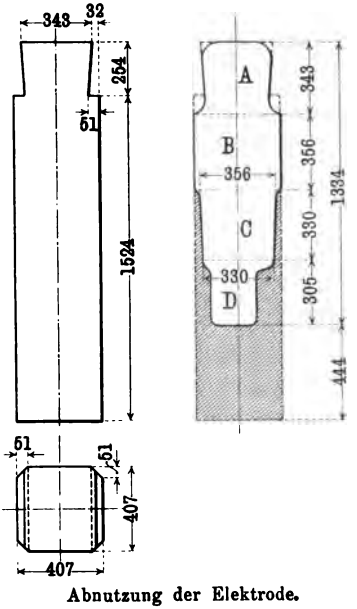
Dauer des Versuches		12 Std.	61 Std. 25 Min.	65 Std. 30 Min.	43 Std. 5 Min.	56 Std. 20 Min.
Volt	am Ofen	38,5	35,75	36,03	36,79	36,05
Ampère		4856	5000	4987	5000	5000
Leistungsfaktor		0,919	0,919	0,919	0,919	0,919
Watt		171 812	164 271	165 125	169 050	165 649
El. PS		230,3	220,2	221,3	226,6	222,05
Roheisen erzeugt . . .		1209 kg	5832 kg	5438 kg	3766 kg	3328 kg
PS Jahr .	pro Tonne Eisen	0,236	0,240	0,276	0,268	0,389
KW-Std. .		1705	1732	1989	1956	2468

Die Erze waren auf 2 cm zerkleinert und wurden, gemischt mit Kohle und Zuschlag, mit der Hand aufgegeben. Der Erfolg der Schmelzung war sehr abhängig von der Ofentemperatur. Geht der Ofen zu kalt (wie meist anfangs), so entsteht weißes Eisen. Enthält die Charge nicht genug Kohlenstoff, so wird das Kohlefutter des Ofens angefressen. Bei zu hohem Schwefelgehalt hilft man mit Kalk nach und macht die Schlacke wieder durch Sandzusatz flüssig.

Der Verbrauch an Holzkohle betrug bei den letzten drei der angegebenen Versuche 502, 508,5 und 552 kg pro 1000 kg Eisen; im allgemeinen kam man bei ordentlichem Ofengange mit 30 Tln. Holzkohle auf 100 Tle. Erz aus (die Holzkohle war aber sehr schlecht).

Die Héroultschen Schmelzversuche in Sault-Ste.-Marie haben also bewiesen, daß auch Magneteisenstein im elektrischen Ofen sehr gut verschmolzen werden kann. Die Befürchtung, daß die gute Leitfähigkeit dieses Erzes Schwierigkeiten dadurch verursachen würde, daß sich der Strom seitlich zerstreuen könnte und nicht mit der nötigen Dichte durch die Reduktions- und Schmelzzone gehen würde, hat sich also als grundlos herausgestellt. Magneteisensteine lassen sich ebenso ökonomisch verschmelzen wie Roteisensteine. Der höhere Schwefelgehalt, welcher Magneteisensteinen eigen zu sein pflegt, ist kein Hindernis für die Verhüttung, denn es konnte bewiesen werden, daß nicht nur stark schwefelhaltige Erze, sondern sogar Magnetkiesabbrände mit $1^1/_2$ Proz. Schwefel ein fast völlig schwefelfreies Rohmetall ergaben; ein Mangangehalt war dabei nicht einmal nötig. Auch Titanerze ließen sich verschmelzen, wobei fast die ganze Titansäure verschlackte und nur etwa 1 Proz. ins Roheisen ging. Sehr wichtig war ferner die Feststellung, daß als Reduktionsmittel anstelle von Koks auch Holzkohle verwendbar ist, und daß dazu auch ziemlich minderwertige Qualitäten sich eignen; eine Brikettierung ist nicht nötig.

Fig. 26.



Abnutzung der Elektrode.

Nur der sehr geschickten Ofenkonstruktion ist es zu danken, daß ein ungewöhnlich hoher Leistungsfaktor (0,919) erzielt wurde (der Ofen in Livet hatte nur einen solchen von 0,564); infolgedessen ist der von Héroult erreichte Kraftaufwand für 1000 kg Eisen fast stets unter 2000 KW-Std. geblieben, während bei früheren einwandfreien Versuchen nie unter 3000 KW-Std. gebraucht wurden.

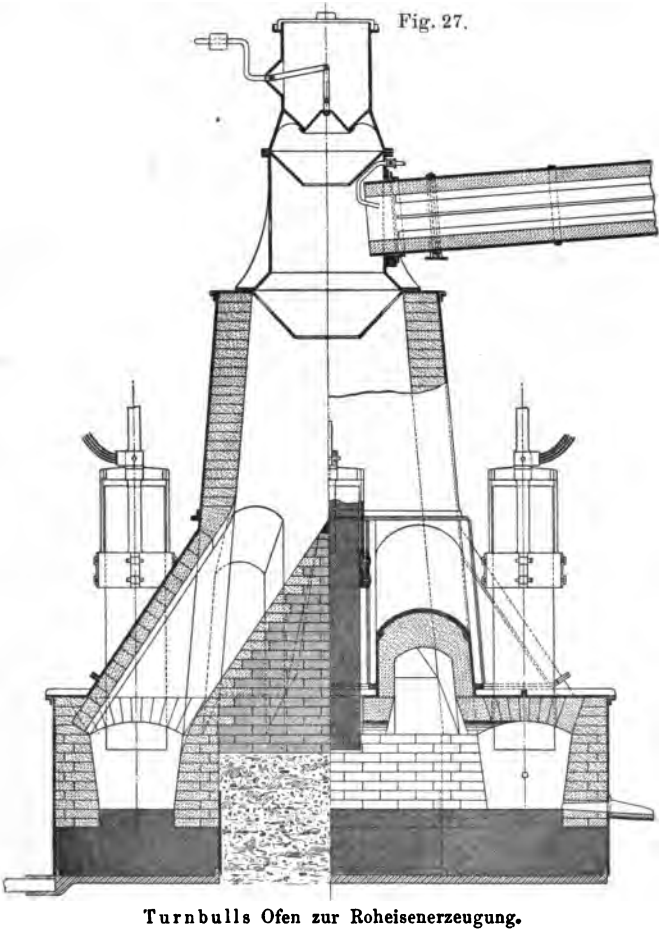
Bei diesen längere Zeit dauernden Versuchen wurde auch eine genaue Feststellung des Elektrodenverbrauches vorgenommen. Fig. 26 zeigt die Elektrode vor und nach dem Gebrauche. Sie wog ursprünglich 417 kg, nach 250 stündiger Benutzung und einer Eisenerzeugung von 19 374 kg noch 214 kg. Die rechte Hälfte der Figur zeigt die Art des Abbrandes. Verbraucht sind demnach im ganzen 203 kg, das sind 10,41 kg für 1000 kg Eisen.

Héroult hat für eine große Anlage mit einer täglichen Leistung von 120 Tonnen Roheisen folgende Selbstkostenschätzung aufgestellt:

Erz (mit 55 Proz. Fe) 6,30 M/t	11,35 ℳ
Holzkohle (½ Tonne) 25,20 M/t	12,60 „
Elektrische Energie etwa 1500 KW-Std. .	10,20 „
Löhne	4,20 „
Kalkstein	0,85 „
Elektroden (8,17 kg) 185 M/t	1,50 „
Generalunkosten	4,20 „
	44,90 ℳ

Es wurde nun vorausgesehen, daß die von Héroult verwendete Ofenform sich kaum mehr eignen würde, sobald es sich um größere

Fig. 27.

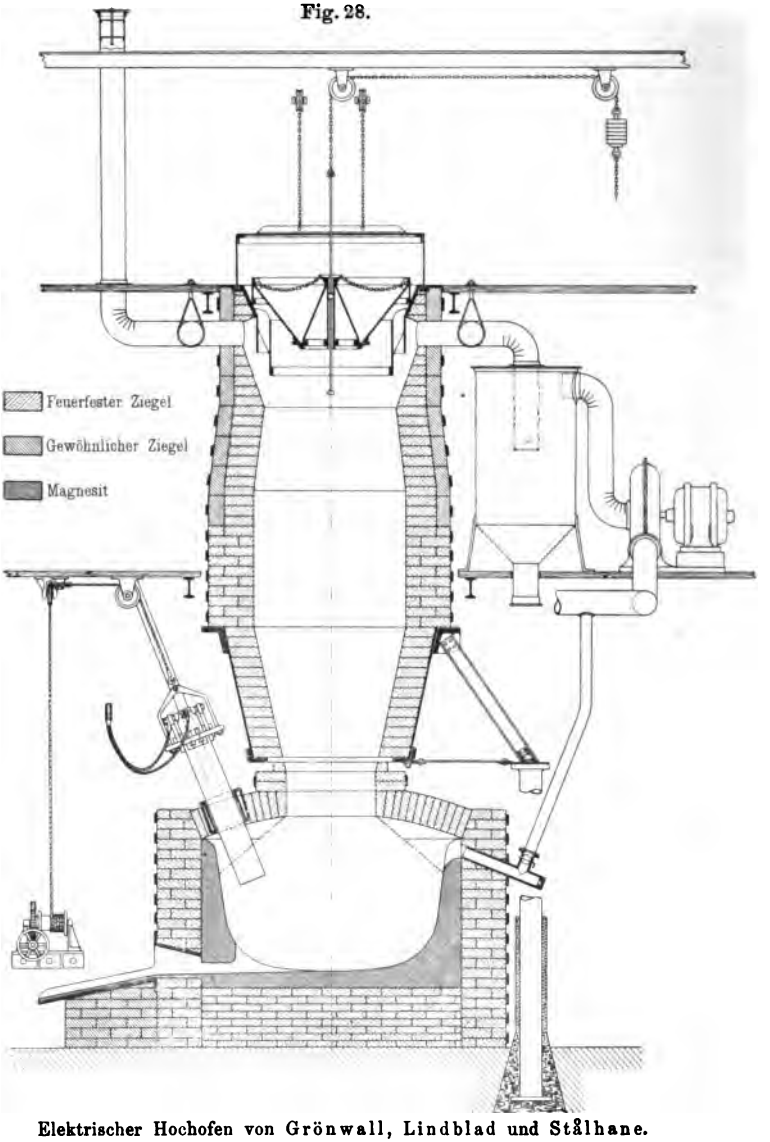


Turnbulls Ofen zur Roheisenerzeugung.

Kapazitäten wie 2000 PS handelte. Auf Grund dieser Versuche sollten Anlagen in Welland (Ontario) und in Baird (Kalifornien) mit angeblich

2000- und 3000pferdigen Öfen in Bau kommen. Hierfür hätte Turnbull die in Fig. 27 wiedergegebene Konstruktion angegeben. Danach weist

Fig. 28.



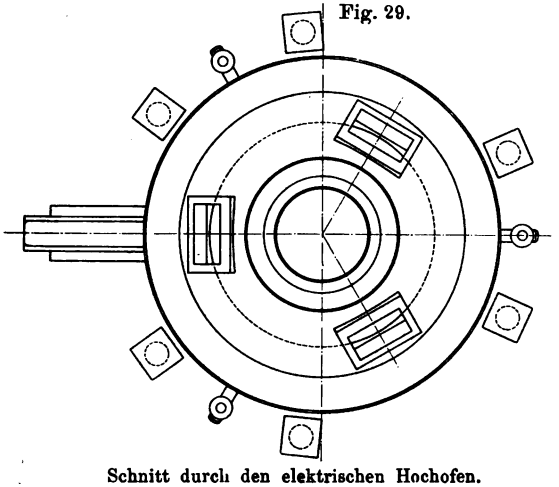
Elektrischer Hochofen von Grönwall, Lindblad und Stålhane.

der Ofen einen Schmelzgraben auf, der aus Kohlenmasse gestampft ist und der mit dem einen Pol der Stromquelle in Verbindung steht; andererseits sind in den Ofen sechs Kohlenelektroden von oben eingesenkt. Koks wird durch die Gichtglocke aufgegeben, Erz und Zu-

schläge werden vorgewärmt und seitlich eingeführt; von dem Zentralschacht rutscht die Charge auf geneigten Ebenen in die Schmelzrinne. Über die kalifornische Anlage ist nur bekannt geworden, daß der Ofen nicht nach Wunsch gearbeitet hat und außer Betrieb ist.

Bei den bisher benutzten Öfen mit ganz kurzem Ofenschacht geschah die Reduktion des Erzes in der Hauptsache direkt durch festen Kohlenstoff. Es ist aber kein Zweifel, daß allerlei Vorteile erreicht würden, wenn man das bei der Reduktion entstehende Kohlenoxyd weiter ausnutzen würde. Héroult faßte den Gedanken, die verdünnten Anteile des Kohlenoxyds durch Einblasen von Luft im oberen Teile des Ofenschachtes zu verbrennen, um so die erzielbare Menge Wärme, die aus dem aufgegebenen Kohlenquantum entstehen kann, auch auszunutzen.

Fig. 29.



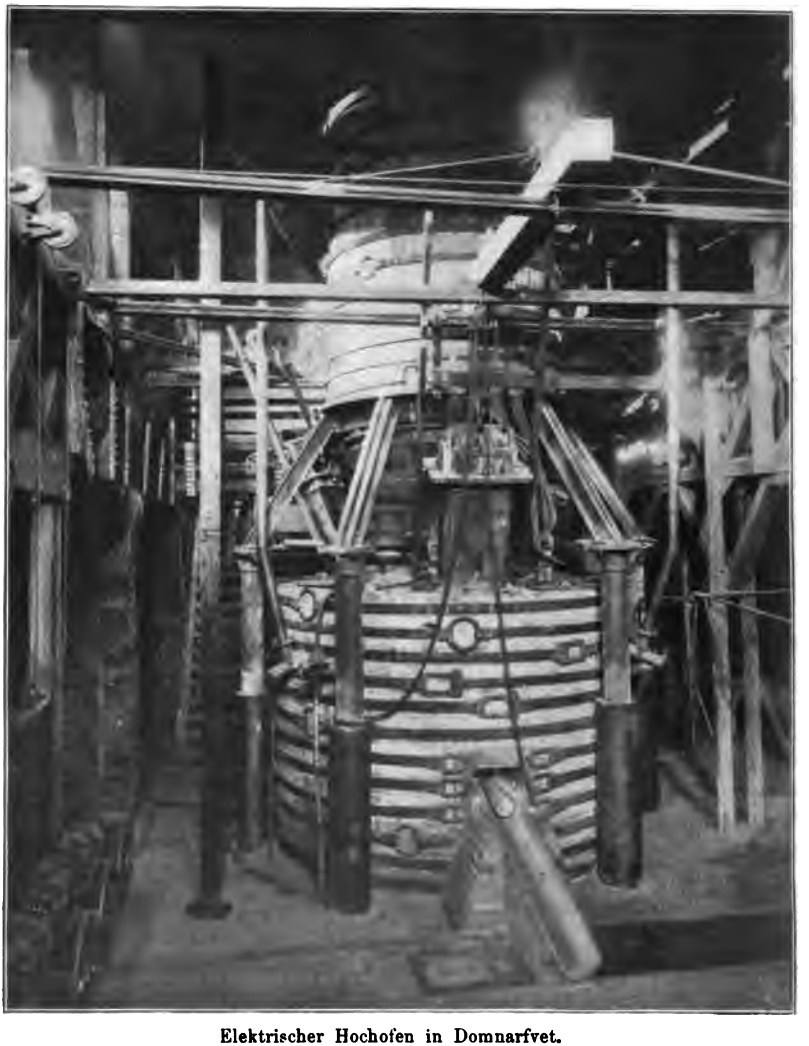
Schnitt durch den elektrischen Hochofen.

In anderer Weise ist die Elektrometall-Gesellschaft, Ludvika, an die Ausnutzung des entstehenden Kohlenoxyds herangetreten [1]). Bei dem neuen 800 pferdigen Ofen in Domnarfvet (Schweden) hat man über dem eigentlichen 2,0 m hohen Schmelzraume einen $5^1/_2$ m hohen Schacht mit sehr steiler Rast aufgebaut, welcher mit Trichter und Glocke versehen ist. Aus den beistehenden Zeichnungen (Fig. 28 u. 29) ist die Einrichtung dieses neuen Ofens zu ersehen. Der eigentliche Herd des Ofens ist in Stampfmasse ausgeführt. Der Herdraum ist durch ein Gewölbe abgedeckt, durch welches die drei mächtigen, 33 × 66 cm im Querschnitt messenden Kohlenelektroden hindurchgeführt sind. Die Elektroden sind durch Kühlkästen vom Mauerwerk getrennt, sie sind einzeln regulierbar und werden mit Drehstrom gespeist. Der Ofen ist für 800 PS konstruiert, er wurde aber örtlicher Verhältnisse halber nur mit 500 bis 650 PS betrieben. Die Belastung der Elektroden belief sich auf 7500 Amp.

[1]) B. Neumann, Stahl und Eisen 1909, Nr. 46, S. 1801.

bei rund 40 Volt Spannung und einer Periodenzahl von 25. Eine Neuerung bei einem elektrischen Ofen ist der hohe Schacht; er ruht nicht auf dem Gewölbe, sondern wird von einem Säulenkranze getragen.

Fig. 30.



Elektrischer Hochofen in Domnarfvet.

Um das Wegschmelzen des Gewölbes zu verhindern, wird ein Teil der oben im Schacht abziehenden Gichtgase wieder unten in den Zwischenraum zwischen Charge und Gewölbe eingeblasen; die Einrichtung hat sich gut bewährt; der Ofen ist mehrere Monate ununterbrochen im Gange gewesen. Abbildung 30 zeigt die Außenansicht dieses elek-

trischen Roheisenofens. Durch die Anwendung des Schachtes wird die heruntergehende Charge vorgewärmt, und durch das aufsteigende Kohlenoxyd auch wohl teilweise reduziert wie im Hochofen. Die abziehenden Gichtgase finden Verwendung in Gasmaschinen, sie enthalten etwa 55 Proz. Kohlenoxyd, 30 bis 33 Proz. Kohlensäure, 10 bis 14 Proz. Wasserstoff. Beim Verschmelzen eines Magneteisensteins von Grängesberg von folgender Zusammensetzung und eines Kokses mit 0,55 Proz. Schwefel wurde folgendes Resultat erzielt:

Magnetit		Roheisen		Schlacke	
Fe_3O_4 . .	66,46 Proz.	C geb. . . .	0,75 Proz.	SiO_2 . . .	26,54 Proz.
Fe_2O_3 . .	21,21 „	Graphit . .	2,40 „	CaO . . .	54,48 „
MnO . . .	0,30 „	Si	0,07 „	S	0,78 „
MgO . . .	0,98 „	Mn	0,24 „	Fe	0,35 „
CaO . . .	3,84 „	P	2,06 „		
Al_2O_3 . .	1,07 „	S	0,005 „		
SiO_2 . . .	3,16 „				
P_2O_5 . . .	2,34 „				
S	wenig				

Die Charge bestand durchschnittlich aus 100 Tln. Erz, 2 Tln. Kalk, 9 Tln. Koks (83 Proz. C) und 9 Tln. Holzkohle (74 Proz. C). Bemerkenswert ist die große Schwefelfreiheit des Roheisens.

Bei früheren Versuchen in dem gleichen Ofen, aber ohne Schacht, wurde auch ein ebenso vorzügliches schwefelarmes weißes Roheisen erhalten. Die oben angegebene Zusammensetzung ist deshalb besonders interessant, weil hier auch einmal ein besonders phosphorreiches Erz herausgegriffen worden ist und durch den Versuch der Beweis erbracht ist, daß sich im elektrischen Ofen auch Thomaseisen direkt darstellen läßt.

Während bei den früheren Versuchen im gleichen Ofen ohne Schacht etwa 3300 KW-Std. pro Tonne Roheisen verbraucht wurden, leistete der eben besprochene Schachtofen im großen Durchschnitt die Tonne Eisen mit rund 3000 KW-Std. (2,1 Tonnen pro PS-Jahr), er ist zeitweilig aber auch mit 2500 KW-Std. (2,6 Tonnen pro PS-Jahr) ausgekommen. Der $\cos\varphi$ betrug im Mittel 0,83. Der Verbrauch an Kohlenstoff ist auf 275 bis 300 kg heruntergegangen. Der Elektrodenabbrand betrug nur 5,2 kg. Diese anerkennenswerte Leistung dieses Versuchsofens hat dazu geführt, daß jetzt in Norwegen und an den Trollhättanfällen große Anlagen mit 2500 pferdigen Roheisenöfen des eben beschriebenen Systems gebaut werden.

II. Elektrischer Ofen und Hochofen.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich ganz klar, daß der elektrische Roheisenofen technisch dasselbe leisten kann wie der Hochofen. Wir wollen nun noch einen Blick auf die ökonomische Seite der Frage werfen.

Theoretisch sind erforderlich zur Herstellung einer Tonne Eisen: aus Eisenoxyd 321,4 kg, aus Eisenoxydul 214,3 kg Reduktionskohlenstoff. Die Durchführung dieser Reaktion ist aber nur bei bestimmter Temperatur möglich, die ihrerseits entweder durch Verbrennung von Kohle oder elektrische Energie erzeugt werden muß. Zur Reduktion von 1000 kg Eisen aus dem Oxyd sind erforderlich 1 796 000 Kal, aus dem Oxydul 1 352 000 Kal. Nehmen wir als Beispiel Eisenoxyd, so haben wir nötig:

zur Reduktion des Oxydes (1428,6 kg)	1 796 000 Kal
zum Schmelzen des Metalles	300 000 „
	2 096 000 Kal
Durch Verbrennung der 321,4 kg Reduktionskohlenstoff zu Kohlenoxyd werden gewonnen	794 823 Kal
	1 301 177 Kal

Es sind also noch aufzubringen 1 301 177 Kal durch Kohle oder Elektrizität, was im letzten Falle 1505 KW-Std. entsprechen würde.

Bei der praktischen Eisenerzeugung sind außer Eisenoxyd noch andere Oxyde zu reduzieren, zu verschlacken, auch zu schmelzen, es ist Wasser und Kohlensäure auszutreiben, Wärme geht in den Gichtgasen und durch Strahlung verloren. Der Wärmeverbrauch ist also viel größer wie angegeben; andererseits verbrennt der in Form von Koks aufgegebene Kohlenstoff aber auch nicht nur zu Kohlenoxyd, sondern etwa $^1/_3$ zu Kohlensäure, wodurch die Wärmeproduktion auch etwas höher ausfällt. Allgemein kann man annehmen, daß ein moderner Hochofen auf 1 Tonne erzeugtes Roheisen rund 1 Tonne Koks verbraucht, wovon rund $^1/_3$ für die Reduktion, $^2/_3$ für die Wärmeerzeugung nötig sind. Die ökonomische Frage, ob und wann der eine oder der andere Ofen billiger arbeitet, läuft also in der Hauptsache darauf hinaus, ob an einem bestimmten Platze Koks billig und Wasserkraft teuer ist, oder umgekehrt; ob also $^2/_3$ Tonne Koks mehr kosten wie etwa 2500 KW-Std. oder nicht. Diese Zahl kann natürlich nur als ganz rohe Überschlagsrechnung angesehen werden, denn bei näherer Betrachtung sind auch die sonstigen Bedingungen bei beiden Öfen nicht gleich. Der Hauptunterschied liegt zunächst in der Art der Reduktion der Eisenoxyde; im Hochofen geschieht die Reduktion in der Hauptsache durch Kohlenoxyd, im elektrischen Ofen (ohne besonderen Schacht) durch festen Kohlenstoff. Die Mengen der außer Eisenerz aufzugebenden Materialien, ebenso die der bei der Schmelzung entstehenden Körper (für die Einheit Eisen gerechnet) sind ziemlich verschieden. Catani[1]) hat hierfür für ein Eisenerz folgender Zusammensetzung nachstehende Übersicht berechnet:

[1]) Neumann, Stahl und Eisen 1909, Nr. 8, S. 277.

Erz

Fe_2O_3	70,0 Proz.
SiO_2	10,0 „
Mn_3O_4	0,2 „
P_2O_5	0,2 „
SO_3	0,2 „
Al_2O_3	3,0 „
CaO	4,0 „
MgO	2,0 „
H_2O	10,0 „

Koks

C	85 Proz.
flücht. C	2 „
Asche	10 „
H_2O	10 „

Elektroden

C	95,78 Proz.
flücht. C	2,02 „
Asche	2,20 „

Kalk

$CaCO_3$	95 Proz.
Verunreinigungen	5 „

Wind

Feuchtigkeit . . . . . 1 Proz.
(etwa 50 kg auf 1000 kg Fe)

Erzeugtes Roheisen (weiß)

Fe	94,00 Proz.
Si	1,00 „
C	4,00 „
P	0,57 „
S	0,15 „
Mn	0,28 „

Für 1000 kg Roheisen sind nötig:

	Im Hochofen	Im elektrischen Ofen
Erz	1920 kg	1920 kg
Wind	4997 „	—
Kalk	500 „	395 „
Koks	1113 „	335 „
Elektroden	—	20 „
Summe	8530 kg	2670 kg

Bei der Schmelzung entstehen:

Roheisen	1000 kg	1000 kg
Schlacke	745 „	606,5 „
Gas	6788 „	1063,5 „
Summe	8533 kg	2670 kg

Gesamtwärmewert der Gase:

	4 121 000 Kal	1 333 000 Kal

Catani hat nun unter Berücksichtigung aller einschlägigen Verhältnisse eine Formel aufgestellt, welche zeigt, unter welchen Umständen die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens vorteilhafter ist. Nach dieser ergibt sich in der von Neumann (in betreff des praktisch verfügbaren Gasüberschusses) korrigierten Form folgende Tabelle:

Erzeugung pro PS-Tag	Kokspreise pro Tonne			
	16 ℳ	24 ℳ	32 ℳ	
6 kg Eisen	21,60 ℳ	32,40 ℳ	43,20 ℳ	Kraftkosten für 1 PS-Jahr
8 „ „	28,00 „	42,00 „	56,00 „	
10 „ „	34,00 „	51,00 „	68,00 „	
12 „ „	40,00 „	60,00 „	80,00 „	

Diese Tabelle besagt: Kostet an einem Orte der Koks 16 ℳ, wie etwa bei uns in Deutschland, so müßte, bei einer Ofenleistung von 8 kg pro PS-Tag, das PS-Jahr schon für 28 ℳ geliefert werden, wenn der elektrische Ofen konkurrieren wollte. So niedrige Kraftpreise sind bei uns natürlich nicht zu finden. Gehen wir andererseits nach Südamerika, und treffen dort einen Kokspreis von 32 ℳ, so könnte die Wasserkraft schon 56 ℳ kosten und es würde die elektrische Eisengewinnung noch möglich sein; dort sind aber Wasserkraftpreise häufig niedriger anzutreffen.

Neumann[1]) hat weiter für einige in Deutschland verhüttete Erze unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung, der Art des daraus zu erschmelzenden Roheisens und der damit verbundenen verschiedenen Betriebsweise des Hochofens den für die Reduktion notwendigen und den eventuell „ersetzbaren" Kohlenstoff berechnet und letzteren sowohl als Koks wie als KW-Stunden in Geldwert ausgedrückt, wobei das KW-Jahr mit 108,80 ℳ (= 80 ℳ das PS-Jahr), der Koks mit 15 ℳ eingesetzt ist. Hieraus ergibt sich folgende Gegenüberstellung:

Eisenerz	Roheisen	Kohlenstoff		Der durch elektrische Energie ersetzbare Kohlenstoff				Mehrkosten der elektrischen Eisenerzeugung ℳ
		zur Reduktion nötig kg	ersetzbar durch elektrische Energie kg	entspricht		kostet als		
				Koks kg	KW-Std.	Koks ℳ	KW-Std. ℳ	
Brauneisenerz Bilbao	Bessemereisen	327,9	543	635,3	2579	9,53	33,10	23,48
Dillenburger Roteisenstein . . .	Gießereieisen	413,0	566	662,3	2688	9,93	34,40	24,47
Luxemb.-Lothring. Minette	Thomaseisen	231,0	572	669,2	2717	10,04	34,78	24,74
Schwedischer Magneteisenstein . .	Thomaseisen	484,0	366	428,2	1636	6,42	20,94	14,52

Elektrostahldarstellung.

I. Die verschiedenen im elektrischen Ofen durchführbaren Stahlverfahren.

Die im elektrischen Ofen auszuführenden Stahlprozesse lehnen sich, genau wie der Roheisenprozeß, an bisherige Vorbilder der Eisenindustrie an, und zwar ist es einerseits der Martinprozeß, andererseits das Tiegelverfahren, welche hierfür in Betracht kommen. Handelt es sich um die Raffination von Roheisen, welches sowohl dem elektrischen

[1]) Neumann, Stahl und Eisen 1904, Nr. 16, S. 143.

Ofen wie dem Hochofen entstammen kann, so ist ein dem Martinverfahren ähnlicher Prozeß am Platze; in diesem Falle kann man den Kohlenstoff des Rohmaterials durch Eisenoxyd (Erzprozeß) oxydieren, oder durch Zusatz von fast kohlenstofffreiem Material (Stahl- und Schmiedeeisenabfälle) herunterdrücken (Schrottprozeß) oder man kann beide Wege kombinieren (gemischter Prozeß). Beim Tiegelprozeß handelt es sich andererseits nur um eine weitere Läuterung von sehr weitgehend raffiniertem Material. Auch für derartige Operationen wird der elektrische Ofen benutzt, indem entweder Schrott (Stahl- und Eisenabfälle) in ihm eingeschmolzen, oder flüssiger Stahl aus einem Martinofen oder Konverter eingegossen wird, und dem elektrischen Ofen nur die Durchführung einer besonders wirksamen Raffination vorbehalten bleibt. Im Martinofen sowohl wie im elektrischen Raffinationsofen ist so viel Energie in Form von Wärme aufzuwenden, um einerseits das Metall zu schmelzen, andererseits die Temperatur auf einer solchen Höhe zu halten, daß die für die Läuterung notwendigen Reaktionen stattfinden können. Beim Einguß flüssigen Metalles fällt natürlich der zum Schmelzen nötige Energieaufwand weg. Je nach der Art des durchzuführenden Verfahrens wird also der Energieverbrauch verschieden sein. Hierüber sollen uns nachstehende thermochemische Überschlagsrechnungen Auskunft geben.

Bei den folgenden Beispielen ist als Material ein Roheisen mit 3,6 Proz. C, 1,68 Proz. Si, 1,10 Proz. Mn, 0,62 Proz. P angenommen, während das hieraus hergestellte Produkt 0,96 Proz. C und 0,28 Proz. Si haben soll.

Zu einer solchen Überschlagsrechnung ist nun die Kenntnis einiger Konstanten nötig, zunächst der spezifischen Wärme des Eisens. Diese ist jüngst von Oberhoffer sehr exakt neu bestimmt worden. Von 250 bis 700° steigt sie von 0,122 bis 0,160° und hält sich von 750 bis 1500° fast immer auf gleicher Höhe, nämlich auf 0,167. Nach Richards kann über 1600 bis 2000° die spezifische Wärme in derselben Höhe oder nur ganz langsam steigend angenommen werden. Wir machen also keinen großen Fehler, wenn wir sie zu rund 0,17 ansetzen. Die spezifische Wärme von Eisenoxyd und Kalk sei von 0 bis 1600° im Mittel zu 0,19 bzw. 0,23 angenommen. Die Schmelzwärme des Eisens hat Richards zu 69 bis 70 Kal bestimmt.

Zur Erzeugung einer Tonne (1000 kg) Stahl sind also ungefähr nötig:

	Erzprozeß			Gemischter Prozeß	
	theoretisch	praktisch		theoretisch	praktisch
Roheisen . . .	919 kg	924 kg		667,0 kg	670 kg
Eisenoxyd . .	218 „	320 „	Erz mit 75 Proz.	145,7 „	210 „
Kalk	56 „	56 „		40,9 „	45 „
Schrott	—	—		267,7 „	285 „

Zur Durchführung dieser Verfahren sind folgende Wärmemengen aufzubringen:

1. Erzprozeß.

	A. Kalter Einsatz	B. Einsatz von flüssigem Roheisen
Erhitzen des Roheisens auf 1300°, $924 \times 0{,}17 \times 1300$	204 204 Kal	—
Erhitzen des Roheisens von 1300 auf 1600° $924 \times 0{,}17 \times 300$	47 124 „	47 124 Kal
Erhitzen der Reagentien ($CaO \cdot Fe_2O_3$) $(320 \times 0{,}19 + 60 \times 0{,}23)$ 1600	119 400 „	119 400 „
Verschlackung 290×50	14 500 „	14 500 „
Reduktion von 76 kg Eisen 76×1796	136 496 „	136 496 „
Schmelzen von 924 kg Eisen 924×70	64 680 „	—
Schmelzen von 76 kg Eisen 76×70	5 320 „	5 320 „
	591 724 Kal	322 840 Kal
Durch Verbrennung von 12,9 kg Silicium und 24,4 kg Kohlenstoff werden gewonnen	161 348 „	161 348 „
	430 376 Kal	161 492 Kal
Der so berechnete Wärmeaufwand entspricht	497,8 KW-Std.	186,8 KW-Std.

2. Gemischter Prozeß.

	A. Kalter Einsatz	B. Einsatz von flüssigem Roheisen
Erhitzen des Eisens auf 1300°, $670 \times 0{,}17 \times 1300$	148 070 Kal	—
Erhitzen des Eisens von 1300 auf 1600° $670 \times 0{,}17 \times 300$	34 370 „	34 370 Kal
Erhitzen des Schrotts $285 \times 0{,}17 \times 1600$	77 520 „	77 520 „
Schmelzen des Schrotts 285×70	19 950 „	19 950 „
Erhitzen der Reagentien ($CaO \cdot Fe_2O_3$) $(210 \times 0{,}19 + 45 \times 0{,}23)$ 1600	80 400 „	80 400 „
Reduktion von 45 kg Eisen 45×1796	80 820 „	80 820 „
Schmelzen von Schlacke 200×50	10 000 „	10 000 „
Schmelzen von 45 kg Eisen 45×70	3 150 „	3 150 „
Schmelzen von 670 kg Eisen 670×70	46 900 „	—
	501 180 Kal	306 210 Kal
Durch Verbrennen von 8 kg Silicium und 17,7 kg Kohlenstoff werden gewonnen	106 412 „	106 412 „
	394 768 Kal	199 798 Kal
Der so berechnete Wärmeaufwand entspricht	456,6 KW-Std.	231,1 KW-Std.

3. Schrottprozeß.

A. 675 kg Roheisen und 350 kg Schrott.

	A. Kalter Einsatz	B. Einsatz von flüssigem Roheisen
Erhitzen des Eisens auf 1300°, 675 × 0,17 × 1300	149 175 Kal	—
Erhitzen des Eisens von 1300 auf 1600°, 675 × 0,17 × 300	34 425 „	34 425 Kal
Erhitzen des Schrotts auf 1600°, 350 × 0,17 × 1600	94 200 „	94 200 „
Schmelzen des Eisens 675 × 70	47 250 „	—
Schmelzen des Schrotts 350 × 70 . . .	24 500 „	24 500 „
	349 550 Kal	153 125 Kal
Durch Verbrennung von 8,1 kg Silicium und 17,8 kg Kohlenstoff werden gewonnen	107 342 „	107 342 „
	242 208 Kal	45 783 Kal
Der so berechnete Wärmeaufwand entspricht	280,1 KW-Std.	52,9 KW-Std.

B. 365 kg Roheisen und 650 kg Schrott.

	A. Kalter Einsatz	B. Einsatz von flüssigem Roheisen
Erhitzen des Eisens auf 1300°, 365 × 0,17 × 1300	80 965 Kal	—
Erhitzen des Eisens von 1300 auf 1600°, 365 × 0,17 × 300	18 615 „	18 615 Kal
Erhitzen des Schrotts auf 1600°, 650 × 0,17 × 1600	176 800 „	176 800 „
Schmelzen des Eisens 365 × 70	25 500 „	—
Schmelzen des Schrotts 650 × 70 . . .	45 500 „	45 500 „
	346 415 Kal	240 915 Kal
Durch Verbrennung von 9,6 kg Kohlenstoff und 4,3 kg Silicium werden gewonnen	58 192 „	58 192 „
	288 223 Kal	182 723 Kal
Der so berechnete Wärmeaufwand entspricht	333,4 KW-Std.	211,3 KW-Std.

4. Stahlraffination.

Gießt man in den elektrischen Ofen fertig gemachten Stahl aus dem Thomaskonverter oder Martinofen, um ihn zu einem dem Tiegelstahl ähnlichen Material zu verfeinern, so ist nur nötig, den flüssigen Stahl höher zu erhitzen und die wenigen Verunreinigungen (C 0,07 Proz., Mn 0,6 Proz., S 0,1 Proz., P 0,08 Proz., Si 0,02 Proz.) durch Aufbringen

von Walzensinter und Kalk möglichst weitgehend zu verschlacken. Der Wärmeaufwand ist dabei etwa folgender:

Erhitzen des Stahles von 1500 auf 1700°, 1050 × 0,17 × 200 .	35 700 Kal
„ von Walzensinter auf 1700°, 10 × 0,19 × 1700 . . .	3 230 „
„ „ Kalk auf 1700°, 35 × 0,23 × 1700	13 685 „
	52 615 Kal
Der Wärmeaufwand entspricht	76,9 KW-Std.

Die letztere Zahl stellt natürlich das Minimum vor, denn für eine möglichst vollständige Entkohlung, Entphosphorung, Entschwefelung und Desoxydation ist eine Dauer von einigen Stunden und ein mehrmaliger Schlackenwechsel nötig; es ist also noch eine gewisse Energiezufuhr nötig, um das Eisenbad auf der hohen Temperatur zu halten.

Die im elektrischen Ofen auszuführenden Operationen bzw. Verfahren kann man also wie folgt einteilen:

1. Raffination von Roheisen zu Stahl, ähnlich wie im Martinofen,
2. Herstellung von Stahl aus Roheisen und Schrott,
3. Einschmelzen von Schrott,
4. Weiterraffination von flüssigem Thomas- oder Martinstahl und Umwandlung des fast reinen Eisens
   a) durch Rückkohlung in Kohlenstoffstahl,
   b) durch Zusatz von Ferrolegierungen in legierte Stähle.

Die Raffination aus Roheisen wird bis jetzt nur vereinzelt ausgeführt; öfter das unter 2. genannte Verfahren mit schwedischem Holzkohleneisen und Schrott. Am häufigsten wendet man jetzt die unter 3. und 4. genannten Verfahren an.

Das Einschmelzen von Schrott mit schwacher Raffination dient in den meisten Fällen zur Herstellung großer oder komplizierter Stahlformgußgegenstände; die weitere Raffination von Konverter- oder Martinstahl ist ebenfalls schon ein wichtiger Industriezweig geworden für besonders verschleißfestes Material (Bahnschienen, Eisenbahnmaterial usw.) und für die vielen Arten legierter Spezialstähle (Schnelldrehstahl, Automobilteile, Werkzeugstahl usw.).

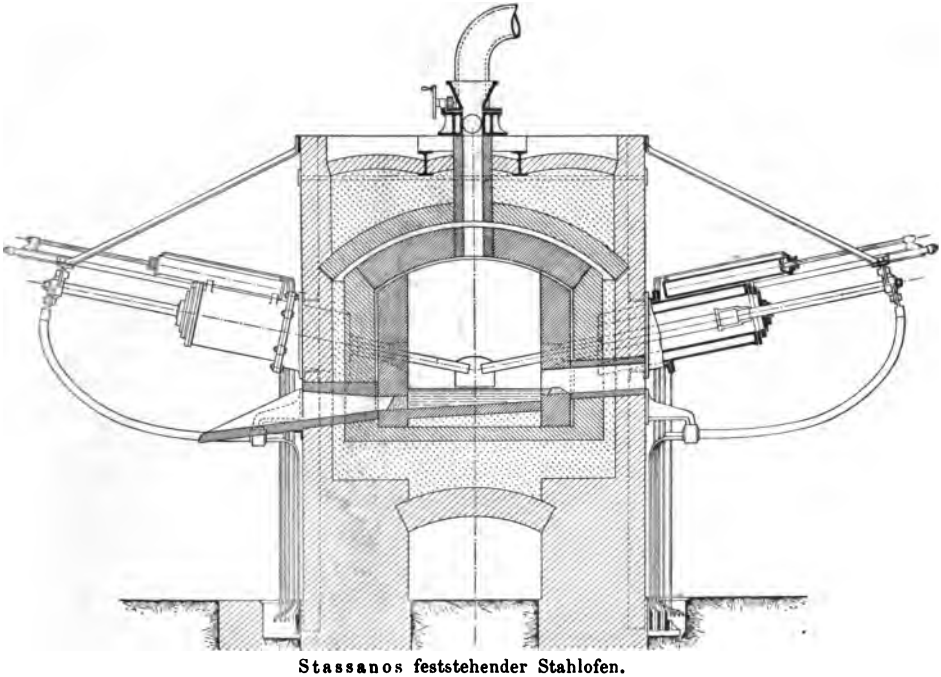
Nachstehend sind nur diejenigen Verfahren beschrieben, welche industrielle Bedeutung erlangt haben und worüber zuverlässige Angaben bekannt sind.

II. Verfahren Stassano.

Das früher besprochene Erhitzungssystem Stassanos, welches nur die strahlende Wärme des Lichtbogens ausnutzt, ist vom Erfinder auch bei denjenigen Öfen beibehalten worden, welche nur für die Stahlerzeugung allein bestimmt sind. Stassano hat zwar in einem seiner neueren Drehöfen von 200 PS die Versuche zur Erzeugung von Stahl direkt aus dem Erz wiederholt und dabei mit einer Charge aus 1000 Erz, 350 Kalk, 240 Holzkohle, 80 Wasserglas (25 Proz.) und 50 Calcium-

carbid einen Stahl mit 0,25 bis 0,30 Proz. C, 0,12 bis 0,24 Proz. Mn, 0,03 bis 0,17 Proz. Si, 0,01 bis 0,015 Proz. P, 0,04 bis 0,07 Proz. S von 55 kg Festigkeit und 23 Proz. Dehnung, bzw. nach Rückkohlung mit Hämatitroheisen einen Stahl mit 0,80 Proz. C, 0,30 Proz. Mn, 0,22 Proz. Si, 0,015 Proz. P, 0,045 Proz. S von 86,3 kg Festigkeit und 13 Proz. Dehnung erhalten, wobei er 4000 bis 4500 KW-Std. aufwenden mußte, in der Praxis stellen aber die verschiedenen Formen Stassano-scher Öfen nur Stahl aus Schrott allein oder aus Schrott und Roheisen her. Stassano-Öfen sind in Betrieb in Turin bei der Gesellschaft

Fig. 31.



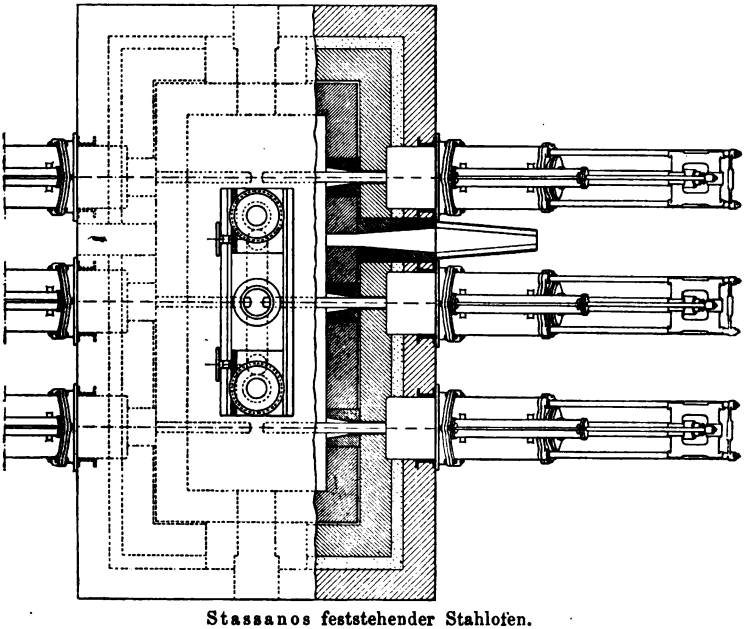
Stassanos feststehender Stahlofen.

„Forni termoelettrici Stassano": zwei 100 pferdige feststehende Versuchsöfen, zwei 200 pferdige Öfen, und zwar ein kippbarer und ein Drehofen, und zwei 1000 pferdige Öfen, wovon einer feststehend, einer drehbar ist. Die königliche Artilleriewerkstätte in Turin betreibt ebenfalls einen 250 pferdigen Drehofen; ein zweiter ist im Bau. Auch in Deutschland sind zwei Drehöfen in Betrieb, nämlich in der Bonner Fräserfabrik in Bonn, auf deren Einrichtung und Betrieb nachstehend genauer eingegangen werden soll.

Stassano hat seinen ursprünglichen Ofen mit dem einen Elektrodenpaar in zweierlei Weise umgestaltet: Einmal wurde dem Ofen eine gewisse Herdlänge gegeben und über dem rechteckigen Grundriß

des Ofens durch drei Paar Elektroden drei Lichtbogen erzeugt, die zusammen oder einzeln je nach Bedarf die Wärmelieferung übernehmen Ein solcher feststehender Ofen für Stahlbereitung, der 1000 PS aufnimmt, ist in Turin errichtet, er ist aber nicht regelmäßig in Betrieb. Der Ofen ist, wie Fig. 31 und 32 zeigt, jetzt so eingerichtet, daß der Einsatz der Materialien an den kurzen Seiten geschieht, während das Stichloch für das Metall an der einen Langseite, der Schlackenstich an der anderen Längsseite angeordnet ist. Drei Elektrodenpaare ragen schräg durch die Längswandungen in das Ofeninnere; je zwei und zwei treten in der Gegend der Ofenachse soweit zusammen, daß der Bogen

Fig. 32.



Stassanos feststehender Stahlofen.

übergehen kann. Wassergekühlte Metallzylinder dienen den Elektroden als Träger und zur Führung. Die Elektroden stehen durch eine Metallfassung mit biegsamen Zuleitungskabeln in Verbindung; sie erhalten ihre Bewegung und Regulierung durch einen kleinen auf dem Kühlzylinder sitzenden Druckwasserzylinder. Eine weitere Öffnung ist noch im Dache vorgesehen zum Abzug gasförmiger Produkte, die aber auch durch einen Wasserverschluß gegen Lufteintritt gesichert ist; überhaupt geht das Hauptaugenmerk Stassanos dahin, in einem hermetisch verschlossenen Ofen zu arbeiten, um den schädlichen Kontakt des Metallbades mit der Luft zu vermeiden. Stassano[1]) gibt von diesem Ofen folgenden Schmelzversuch an:

[1]) Electroch. and Metall. Ind. 1908, S. 319.

Einsatz	C	Si	S	P	Mn	Fe
2600 kg Stahldrehspäne	0,30	0,14	0,07	0,11	0,80	—
1400 „ Federabfälle	0,62	0,49	0,08	0,06	0,97	—
9,5 „ Ferrosilicium	0,35	51,65	—	0,13	0,36	40,0
21,5 „ Ferromangan	6,41	0,23	—	0,29	70,73	19,0
4 „ Aluminium	—	—	—	—	—	—
30 „ Hammerschlag	—	1,13	0,15	0,05	1,35	73,0
60 „ Kalk	—	—	—	—	—	—
15 „ Calciumcarbid	—	—	—	—	—	—

Erzieltes Produkt.

C	Si	S	P	Mn	Festigkeit	Dehnung
0,30	0,23	0,037	0,023	0,95	58 kg	23 Proz.
0,32	0,21	0,039	0,025	0,88	61 „	20 „
0,31	0,15	0,035	0,022	0,78	—	—
0,30	0,38	0,040	0,023	0,90	57 „	21,5 „

Der Stromverbrauch war durchschnittlich 958 KW-Std. für die Tonne Stahl.

Die andere Form des Stassano-Ofens, welche in mehreren Exemplaren im praktischen Betriebe steht, ist die runde Ofenform mit drei symmetrisch angeordneten Elektroden, die sich an das Vorbild des früher benutzten Pernotschen Drehpuddelofens anlehnt. Dieser Ofen wird mit Drehstrom gespeist. Der Ofen hat die Form eines kurzen Zylinders mit kegelförmigem Dache, ist umkleidet von einem Eisenmantel und gefüttert mit feuerfestem Material, seine Achse ist gegen die Horizontale etwas geneigt, so daß bei der Rotation das Eisenbad in ständiger Bewegung ist, wodurch eine gute Durchmischung und eine Beschleunigung der Reaktion erreicht wird. Diese Ofenform ist in Größen von 400 bis 5000 kg Einsatz ausgeführt. Die Beschreibung des Ofens soll nach dem neuesten Modell, wie es in Bonn zur Ausführung gekommen ist, geschehen. Fig. 33 zeigt den Querschnitt, Fig. 34 den Grundriß und Fig. 35 die Außenansicht des Drehofens. Der Ofen ist vollständig von einem Blechpanzer eingeschlossen und erhält ein Futter aus Magnesitsteinen, das stark hinterstampft ist. Der als Dach dienende Kegelstumpf war früher mit einem Gasabführungsrohre versehen, welches aber jetzt im Interesse der guten Wärmeausnutzung weggefallen ist. Der Ofen ist überall gut gegen die Außenluft abgeschlossen, weil jeder unnütze Lufteintritt eine Abkühlung und Verzögerung der Schmelze herbeiführt. Es ist am Ofen nur eine Arbeitsöffnung vorhanden, die in der höheren Lage als Beschickungsöffnung, in der tieferen Lage als Abschlackungsöffnung dient; außerdem ist natürlich noch ein Stichloch vorhanden. Auch bei diesem Ofen sehen wir wieder

Fig. 33.

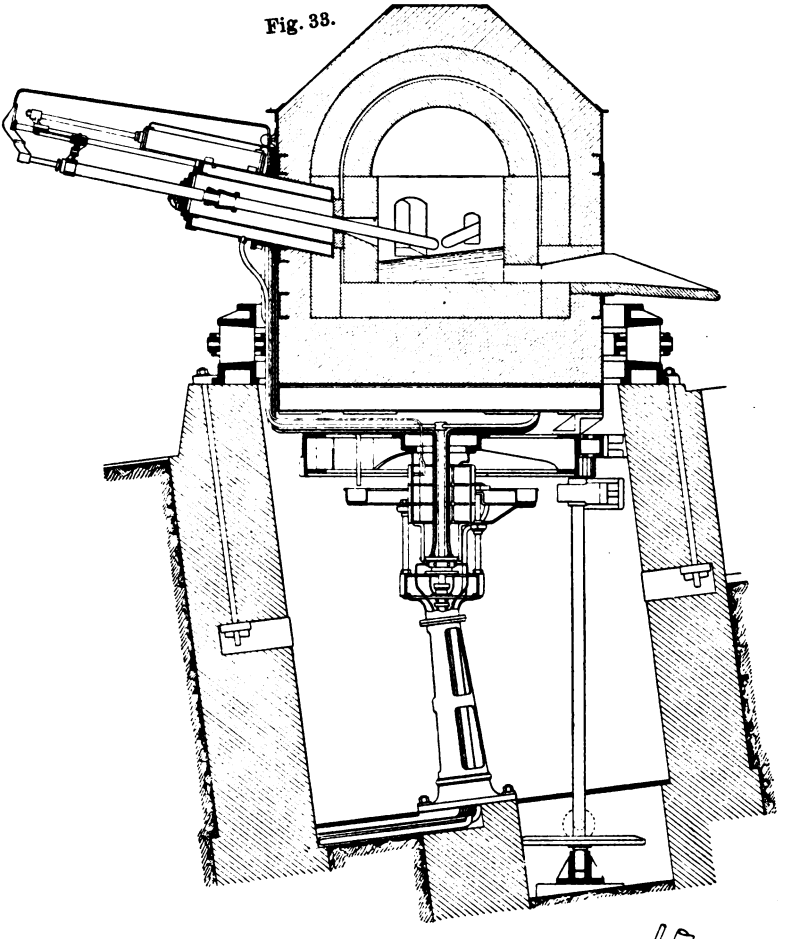
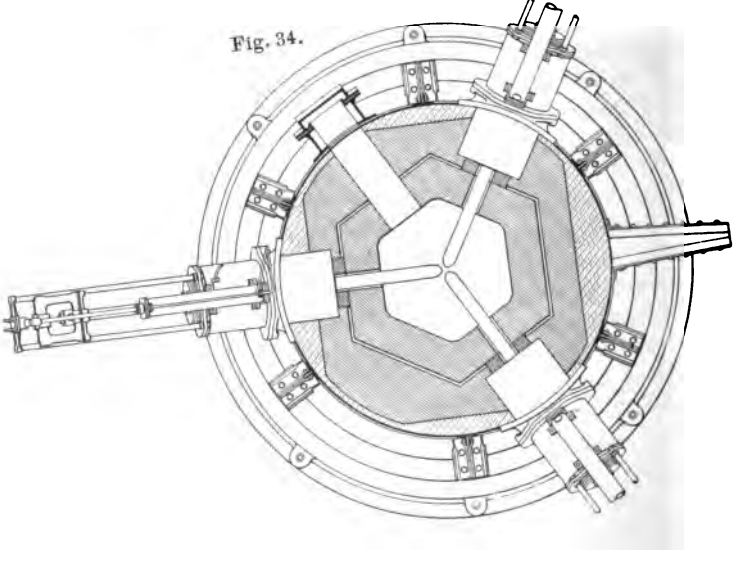


Fig. 34.



die wassergekühlten Zylinder, durch deren Deckel eine Spindel geht; auf dieser bewegt sich ein Metallrohr, welches mit der Kolbenstange des Druckwasserzylinders gekuppelt und an dessen Spitze die Kohlenelektrode befestigt ist. Die Steuerung der Elektroden zur richtigen Einstellung der Entfernung der Spitzen geschieht von Hand unter Vermittelung der Druck-

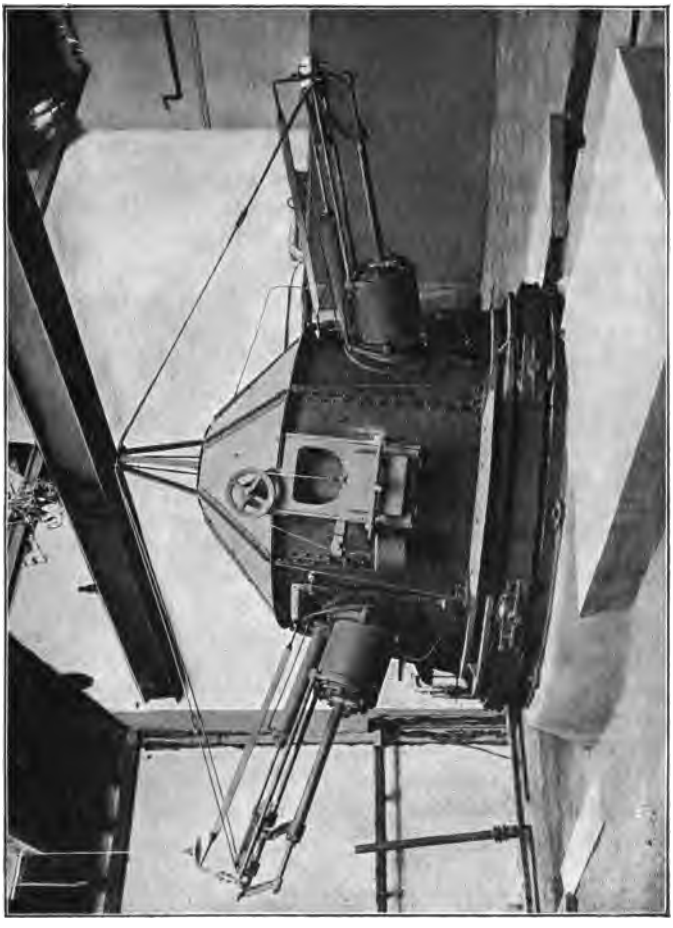


Fig. 35. Stassanos Stahlofen in Bonn.

wasserzylinder. Bei der Beschickung des Ofens werden die Elektroden zurückgezogen. Die Drehbewegung des Ofens geschieht durch ein Stirnradvorgelege, der Ofen läuft dabei auf einem Rollenkranze. Die Stromführungskabel münden in Bürsten aus, die auf Ringen schleifen, welche isoliert auf der Welle sitzen und den Strom zu den Elektroden weiter führen.

Über den Betrieb in Bonn macht Osann[1]) folgende Mitteilungen: Als Einsatz verwendet man guten weichen Schrott (Stanzabfälle, Profil-

[1]) Stahl und Eisen 1908, Nr. 19, S. 657.

eisenabschnitte) mit 0,2 bis 0,5 C, 0,3 bis 0,5 Mn, 0,07 bis 0,09 S, 0,08 bis 0,12 P, 0,0 bis 0,15 Si; setzt etwa 20 Proz. Drehspäne zu und noch etwa 30 Proz. Eingüsse, Trichter, Abfälle. Der Einsatz schmilzt in etwa $3^1/_4$ Stunden und braucht dann noch ungefähr eine Stunde zum Frischen, zur Entphosphorung und Entschwefelung. Für Flußeisenguß arbeitet man auf ein Fertigerzeugnis von 0,08 bis 0,18 Proz. C, 0,4 Mn, 0,08 bis 0,10 Si, höchstens 0,06 P und 0,03 S hin; für Fräserstahl wird kurz vor dem Abstich der Kohlenstoffgehalt durch Zusatz von bestem schwedischen Roheisen auf etwa 0,7 Proz. C heraufgebracht. Die Einsatzmenge des Bonner Ofens beträgt 1000 kg. Gleich beim Einsetzen wird etwas Hammerschlag und Kalk zugegeben, um eine Frisch- und Entphosphorungsschlacke zu erzeugen, gegen Ende der Einschmelzperiode wird diese abgezogen und eine zweite solche, zuletzt nur noch eine Kalkschlacke aufgebracht. In Bonn wird Drehstrom von 5200 Volt auf 110 Volt umgeformt und mit dieser Spannung dem Ofen zugeführt; die Stromstärke beträgt 1000 bis 1100 Amp. Stündlich werden also $\sqrt{3} \times 1100 \times 110 = 209\,330$ Wat $\times \cos\varphi = 0{,}95$, in $4^1/_2$ Stunden somit 895 Kilowatt verbraucht. Im allgemeinen soll der Stromverbrauch zwischen 800 bis 1000 KW-Std. pro Tonne flüssigen Stahles schwanken. Die Bonner Werke liefern normal den Elektrostahlguß in zwei Härten, in einer weichen schmiedbaren Qualität von 40 bis 50 kg Festigkeit bei 25 Proz. Dehnung, und in einer härteren Qualität von etwa 55 bis 65 kg Festigkeit bei 15 Proz. Dehnung.

Osann teilt noch mit, daß der Elektrodenverbrauch mit 1,33 bis 2,50 ℳ zu bemessen ist; die Ofenunterhaltung ist teuer und ist mit 11 ℳ eingesetzt. Bei Schrottpreisen von 67 ℳ und unter Annahme eines Stromverbrauchs zu 900 KW-Std. zu 4,5 ₰ ergibt sich, einschließlich Amortisation, der Gestehungspreis zu 142,50 ℳ für die Tonne flüssigen Stahles.

Fast denselben Stromaufwand, 918 KW-Std., gibt Stassano für die Herstellung von Stahl für Geschosse in dem 1000pferdigen Drehofen an. Eingesetzt wurden: 2600 kg Drehspäne, 1400 kg Federstahlabfall, 130 kg Hämatitroheisen (3,8 Proz. C, 1,8 Proz. Si), 41 kg Ferromangan, 4 kg Ferrosilicium, 4 kg Aluminium, 30 kg Hammerschlag, 60 kg Kalk, 15 kg Calciumcarbid. Das Produkt hatte 0,42 bis 0,47 C, 0,46 bis 0,85 Si, 0,038 bis 0,041 S, 0,27 bis 0,30 P, 1,15 bis 1,30 Mn, und wies 69 bis 71 kg Festigkeit bei 17 bis 18 Proz. Dehnung auf.

Bei der Herstellung von weichem Guß in dem 200PS-Ofen in Turin wurden nach Stassanos Angabe im großen Durchschnitt von 1907 1260 KW-Std. verbraucht, in den Artilleriewerkstätten für härteren Geschoßstahl 1250 KW-Std. Der Abbrand betrug nur $1^1/_2$ Proz.

In den Stassanowerken wird Drehstrom von 21 500 Volt auf niedrige Spannung transformiert; der 200 PS-Ofen hat 100 Volt zwischen zwei Phasen (Dreieckschaltung), der 1000 PS-Ofen 150 Volt.

Der Elektrodenverbrauch beträgt nach Stassano nicht mehr wie 10 kg, die Unterhaltungskosten des Ofenfutters 8 ℳ, in seltenen Fällen 11 bis 12 ℳ. Bis zu 300 PS sind drei Mann, für einen 1000 PS-Ofen fünf bis sechs Mann nötig.

III. Verfahren Girod.

Das Prinzip dieses Ofensystems war schon S. 101 besprochen. Der Strom geht von der Kohlenelektrode als kurzer Lichtbogen zur Schlacke über, von da zum Stahlbad und tritt durch verschiedene Stahlelektroden in der Ofensohle aus. Bei Öfen bis zu etwa 2000 kg Einsatz ist nur

Fig. 36.

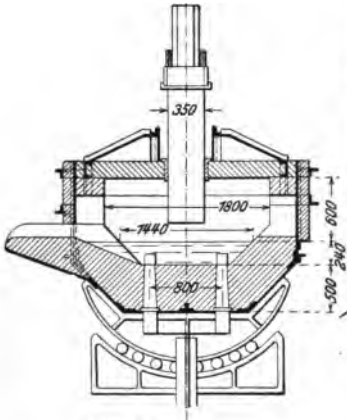


Fig. 37.

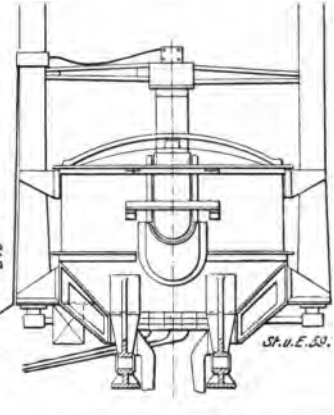
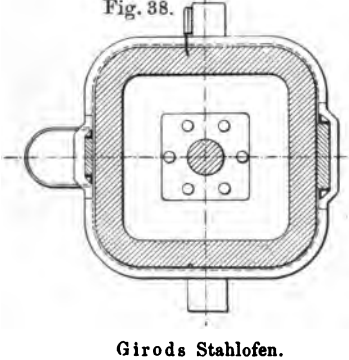


Fig. 38.



Girods Stahlofen.

eine Kohlenelektrode vorhanden, bei größeren Öfen mehrere, die aber alle dieselbe Polarität aufweisen. Der Ofen hat runde oder abgestumpft quadratische Form, ist von einem Eisenmantel umgeben und mit Magnesit gefüttert, besitzt eine Chargier- und Arbeitsöffnung und ein Stichloch, er wird zur Entleerung von Schlacke oder Metall gekippt und ist zu diesem Zwecke auf Rollen gelagert. Das Gewölbe besteht aus Quarzziegeln, es umschließt einen wassergekühlten Eisenkranz, durch den die Elektrode in den Ofen geht. Auf der Sohle des feuerfesten Herdes sind gleichmäßig über die ganze Fläche 6 (bei 1 Kohlenelektrode) oder 16 (bei 4 Kohlenelektroden) Anschlußkörper aus weichem Stahl eingebaut. Diese Stahlelektroden sind in dem aus dem Ofen herausragenden Teile 150 mm weit ausgebohrt und mit Wasserkühlung

versehen; sie schmelzen beim Betriebe oben 5 bis 10 cm tief ab, die entstehenden Löcher füllen sich aber nach dem Ausgießen wieder mit Stahl; die Haltbarkeit dieser Elektroden soll zufriedenstellend sein.

Solche Girod-Öfen sind in Betrieb bzw. im Bau in Ugine (Savoyen) 3 Stück zu 2 Tonnen, 2 Stück zu 8 Tonnen, außerdem je ein 2 Tonnen-Ofen in Aarau (Schweiz), in Stuttgart-Kornwestheim, in Seraing (Belgien) und in Ternitz (Österreich).

Ein 2 Tonnen-Ofen nimmt 300 KW, ein 8 Tonnen-Ofen 1200 KW auf.

Die beistehenden Schnitte zeigen Konstruktionseinrichtungen eines kleineren Ofens (Fig. 36 bis 38), aus dem das Gesagte leicht zu ersehen

Fig. 39.

Girods Stahlofen in Aarau.

ist. Fig. 39 zeigt die äußere Ansicht eines 2 Tonnen-Ofens, der bei der Firma Oehler u. Co. in Aarau arbeitet, über dessen Betrieb nachstehend noch einige Angaben folgen [1]).

Der Strom wird dem Ofen als einphasiger Wechselstrom von 4600 bis 5000 Amp. und 65 bis 75 Volt Spannung zugeführt. Zwölf Kupferkabel von je 20 mm Durchmesser übertragen den Strom mit einem Spannungsabfall von 2,5 Volt von der Maschine zum Ofen, d. h. zur

[1]) Stahl und Eisen 1908, II, 1825. — Electroch. and Metall-Ind. 1908, S. 428, 452.

Kohlenelektrode, die in diesem Falle 350 mm Durchmesser und 1,5 m Länge hat. Sie hält im Durchschnitt 5 bis 7 Chargen aus. Der innere Ofendurchmesser beträgt 2 m, die Höhe 0,5 m. Das Futter ist Magnesitstampfmasse. Die obere Elektrode wird automatisch reguliert. Der $\cos \varphi = 0{,}8$. Das Chargieren dauert eine Stunde, das Schmelzen 5 Stunden, um eine Charge von 1500 kg mit einem Strome von 5500 Amp. und 55 Volt bis zum Ausgießen zu bringen. Das Einschmelzen geht nach zuverlässigen Angaben ganz ruhig und ohne Stromstöße vor sich. Eine typische Charge setzt sich wie folgt zusammen: 265 kg Roheisen, 150 kg Drehspäne, 460 kg Schrott, 425 kg Gußabfälle, 60 kg Kalk, außerdem etwas Ferromangan, Ferrosilicium, Aluminium. Die Durchschnittszusammensetzung des Stahles für kleine Güsse ist: 0,53 Proz. C, 0,47 Si, 0,275 Mn, 0,017 S, Spur P, mit einer Festigkeit von 55 bis 65 kg. Die elektrische Umsetzung soll 75 bis 80 Proz., die thermische 50 Proz. erreichen.

Trasenster teilt noch folgende Zahlen von Girodstahl mit:

	C	Si	Mn	S	P	Festigkeit kg	Elastizitätsgrenze kg	Dehnung Proz.	Kontraktion Proz.
Extraweich . .	0,07	0,005	0,055	0,020	0,004	36,8	28,6	33,2	73,5
Weich	0,227	0,135	0,402	0,021	0,006	42,5	30,5	31,0	60,0
Halb weich . .	0,246	0,138	0,592	0,023	0,004	51,2	31,8	29,6	60,2
Halb hart . .	0,462	0,129	0,356	0,019	0,009	66,9	35,2	19,5	51,0
Hart	0,602	0,137	0,428	0,021	0,010	74,2	43,0	13,0	41,0
Sehr hart . .	0,765	0,186	0,497	0,017	0,011	81,7	46,0	9,5	30,5

Die Arbeitsweise im Girodofen ist annähernd dieselbe wie in den anderen Elektrostahlöfen. Man raffiniert durch genügende Zusätze von Eisenoxyd so lange, bis ein ganz weiches Material erhalten wird (mit höchstens 0,05 Proz. C und 0,05 Proz. Mn). Die oxydierende Schlacke wird dann zur völligen Entphosphorung und teilweisen Entschwefelung durch eine hochkalkige ersetzt, dann wird desoxydiert und die entsprechenden Zusätze gemacht (Ferrosilicium, Ferrolegierungen). Der Stromverbrauch wird zu 800 bis 900 KW-Std., am Ofen gemessen, angegeben; man kann also unter Annahme von 10 Proz. Verlust in den Zuleitungen mit rund 1000 KW-Std. an der Primärdynamo rechnen. Das gilt für Verarbeitung gewöhnlichen Schrotts. Bei einfachem Einschmelzen von feinem Einsatzmaterial schätzt man den Stromverbrauch auf 650 bis 750 KW-Std., bei Einguß flüssigen Stahles auf 250 bis 350 KW-Std.

Die Schmelzkosten setzen sich zusammen bei kaltem Einsatz (Schrott, Drehspäne, Roheisen) aus dem Preise des Rohmaterials; den Kosten für 100 kg Kalk, 100 kg Eisenerz, Legierungen (3 bis 3,40 ℳ); Elektrodenabbrand (4 bis 5 ℳ), Löhne (4,80 ℳ); Ofeninstandhaltung

und Abnutzung (12 ℳ); 1000 KW-Std.; und Amortisation und Verzinsung des Ofens.

Handelt es sich nur um die Raffination von flüssigem Stahl, so sind außer den Kosten des Einsatzes noch einzusetzen: 40 kg Kalk und Zusätze 2,20 bis 2,60 ℳ, Elektroden 1,60 ℳ, Löhne 2,40 ℳ, Instandhaltung des Ofens 4 ℳ und 300 KW-Std.

IV. Verfahren du Giffre.

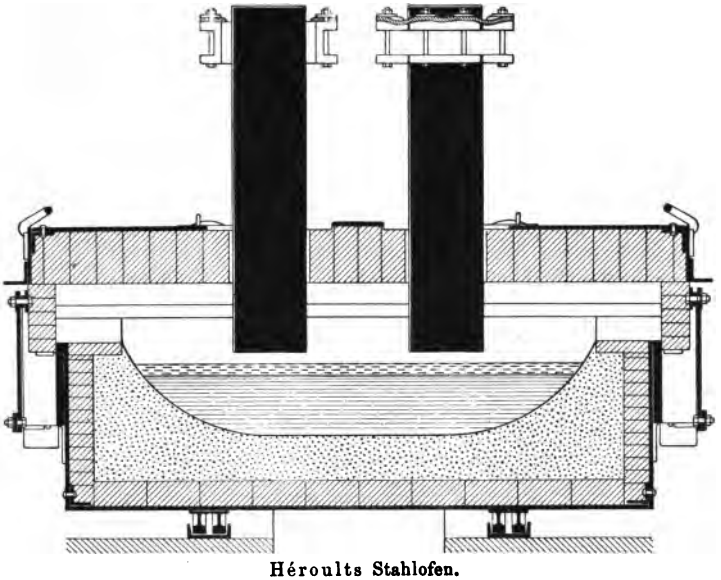
Ein dem Girodschen Prinzip ähnliches System ist der Ofen von du Giffre. Die Stromzuführung von der Kohlenelektrode zum Bade ist dieselbe, nur die Weiterleitung vom Bade ist anders. Sie geschieht durch einen Metallblock, der durch eine Rinne mit flüssigem Metall mit der geschmolzenen Eisenmasse in Verbindung steht. Zwei solcher Öfen von je 3,2 Tonnen Einsatz arbeiten auf dem Stahlwerk der Gesellschaft d'Allevard. Nähere Angaben sind nicht bekannt.

V. Verfahren Héroult.

Der Héroultsche Stahlofen ist mit dem Kjellin-Ofen zusammen der älteste Elektrostahlofen, welcher technische Bedeutung erlangt hat. Schon 1903 war ein solcher Ofen in La Praz (Savoyen) und in Kortfors (Schweden) in Betrieb, wenn auch damals in der Hauptsache zum Zwecke der Erzeugung von Ferrolegierungen. Die Ausbildung als Stahlofen, d. h. die metallurgische Ausarbeitung des elektrischen Raffinationsverfahrens ist jedoch erst später in Deutschland, auf dem Stahlwerk Lindenberg in Remscheid, erfolgt.

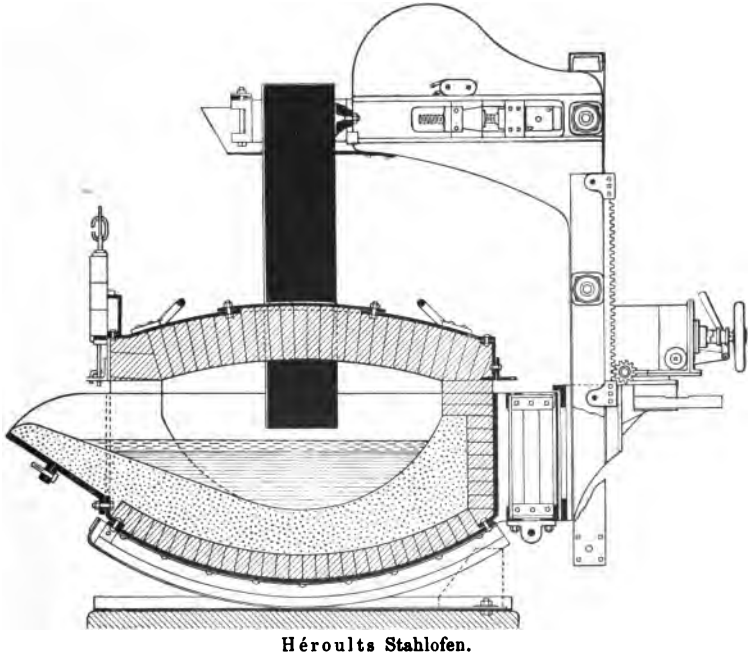
An der Ofenform hat sich seit Anfang nicht viel geändert. Das Prinzip, die Erhitzung des Stahlbades durch zwei hintereinander geschaltete Lichtbogen, war schon S. 101 auseinandergesetzt. Der Ofen wird nur noch als Kippofen gebaut, ähnelt also äußerlich in der Form einem Wellmanschen Kipp-Martinofen. Wie die Fig. 40 und 41 auf den Schnitten erkennen lassen, ist der ganze Ofen von einem starken Stahlblechmantel umgeben, welcher mit feuerfesten Steinen *H* ausgemauert ist; der Herd ist mit Dolomitmasse ausgestampft. Das Gewölbe des Ofens ist in einen schmiedeeisernen Rahmen eingemauert und ist abnehmbar. Das Ofengewölbe hat zwei Durchbrechungen, die zum Durchgang der Elektroden dienen und die mit Kühlkästen versehen sind. Der Boden des Ofens ist abgerundet und mit zwei gebogenen Schienen versehen, welche in auf Steinsockeln gelagerten U-Eisen laufen. Der Ofen wird durch einen hydraulischen Zylinder gekippt. An der Rückseite des Ofens sind die Elektrodenhalter *R* befestigt, welche durch Elektromotoren *P* gehoben und gesenkt werden können. Die Elektroden stecken in einer Metallhülle, umgeben von Kupferkeilen, die durch Schrauben und Spindeln angezogen werden können. Den Elektroden wird einphasiger Wechselstrom von etwa 100 Volt Spannung und etwa

Fig. 40.



Héroults Stahlofen.

Fig. 41.



Héroults Stahlofen.

4000 Amp. zugeführt; sie haben quadratischen Querschnitt von 36 × 36 cm und eine Länge von 1,7 m, ihre Stellung zum Bade wird durch Nebenschlußapparate selbsttätig reguliert, so daß sie sich stets in einem Abstande von etwa 45 mm vom Bade befinden, wodurch eine Kohlung des Stahlbades so gut wie ausgeschlossen ist.

Fig. 42.

Héroults Stahlofen in Remscheid.

Solche Héroultsche Stahlöfen sind in Deutschland und im Auslande eine ganze Anzahl in Betrieb in Größen von 1 bis 15 Tonnen Inhalt. Fig. 42 zeigt die Außenansicht eines 3 Tonnen-Ofens.

Das Héroultsche Ofensystem eignet sich für alle Arten der Stahlerzeugung, sowohl für Schmelzarbeit wie für Raffination; namentlich auf letztgenanntem Gebiete hat der Héroult-Ofen hervorragende Leistungen erzielt. Es ist dabei in dem System begründet, d. h. in der Abhängigkeit der zwei hintereinander geschalteten Lichtbogen, daß das Einschmelzen von grobem Schrott nur unter fortwährenden Stromschwankungen vor sich geht, bis das Schmelzbad eine ebene Fläche be-

kommen hat und der Abstand der Elektroden vom Bade ein gleichmäßiger geworden ist. Zur Vermeidung von Störungen an der Maschine durch die Stromstöße müssen noch Hilfsapparate zwischengeschaltet werden.

Nachstehend soll die Betriebsweise des Ofens kurz erläutert werden, wie sie in Remscheid[1]) zur Herstellung feinsten Elektrostahls in Anwendung steht.

Aus einem kippbaren Martinofen (System Wellman) wird (1500 bis 2000 kg) flüssiger Stahl, welcher schon mehr oder weniger gereinigt ist, unter Zurückhaltung der Schlacke in den elektrischen Ofen eingegossen. Das Bad wird mit einer oxydierenden Schlacke bedeckt, der Strom angestellt und die Schlacke nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden vorsichtig abgezogen. Das nackte Bad bedeckt man nun mit einer gewissen Menge Kohlenstoff und bringt eine neue oxydfreie Schlacke auf. Diese Schlacke schmilzt in etwa 20 Minuten, es bildet sich unter dem Einfluß des Lichtbogens Calciumcarbid, welches als Desoxydationsmittel dient. Gleichzeitig mit der Schlacke ist auch etwas Manganerz aufgegeben worden, welches ebenfalls zur Beseitigung der Eisenoxydulreste im Bade beiträgt. Ist die Schlacke ganz weiß, so nimmt man eine Probe, beurteilt nach dem Bruche den Kohlenstoffgehalt und setzt nun zur Kohlung bestimmte Mengen eines Gemisches von Eisen und Kohlenstoff und nach Wunsch Mangan und Ferrosilicium zu. Die Entschwefelung findet im letzten Stadium des Prozesses statt.

Die Entfernung von Phosphor (bis auf 0,003 bis 0,005 Proz.) und Schwefel (bis auf 0,007 bis 0,012 Proz.) ist eine sehr anerkennenswerte Leistung; die gewünschten Gehalte an Kohlenstoff, Mangan und Silicium können in der Regel in den Grenzen von 0,03 bis 0,05 Proz. getroffen werden.

Eichhoff macht über die Zeitdauer der Arbeitsperioden folgende Angaben, die für eine 2000 kg-Charge gelten, wobei kalter Einsatz und flüssiger Einsatz zugrunde gelegt ist:

	Kalter Einsatz	Flüssiger Einsatz
Herdreparatur	18 Min.	14 Min.
Chargieren	21 „	15 „
Einsatz schmelzen	180 „	— „
Abschlacken I	12 „	— „
Schlacke schmelzen	17 „	36 „
Abschlacken II	12 „	12 „
Schlacke schmelzen	17 „	17 „
Abschlacken III	15 „	15 „
Schlacke schmelzen	24 „	42 „
Schlacke weißmachen	17 „	17 „
Carburit schmelzen	40 „	40 „
Zuschläge	10 „	10 „
	6 Std. 23 Min.	3 Std. 38 Min.

[1]) Eichhoff, Stahl und Eisen 1907, Nr. 2, S. 41.

Über den Kraftverbrauch hat Eichhoff folgende Tabelle zusammengestellt, wobei Rücksicht auf verschiedene Ofengrößen genommen ist:

Chargengröße	Dynamoleistung	Durchschnittsverbrauch	Dreimal abschlacken		Zweimal abschlacken		Einmal abschlacken	
			Dauer des Stromverbrauchs	KW-Std. für 1000 kg Stahl	Dauer des Stromverbrauchs	KW-Std. für 1000 kg Stahl	Dauer des Stromverbrauchs	KW-Std. für 1000 kg Stahl
kg	KW	KW	Std.		Std.		Std.	
Kalter Einsatz (Schrott)								
500	250	200	3,63	1450	3,32	1330	3,00	1200
1000	310	250	4,55	1135	4,17	1040	3,78	945
1500	375	300	5,43	1086	4,98	996	4,53	906
2000	440	350	5,78	1010	5,30	928	4,82	844
3000	550	440	6,40	940	5,85	859	5,30	778
5000	750	600	7,22	868	6,63	795	6,05	725
Flüssiger Einsatz (weiches Flußeisen)								
500	218	175	2,00	700	1,68	588	1,33	465
1000	265	215	2,29	493	1,91	410	1,55	330
1500	312	250	2,60	433	2,15	357	1,78	296
2000	362	290	2,73	396	2,24	325	1,82	363
3000	456	365	2,97	360	2,42	294	1,92	233
5000	643	515	3,15	324	2,57	265	2,08	219

Geht man von Roheisen aus, so verlängert sich die Chargendauer um 20 bis 50 Proz. und damit steigt auch der Verbrauch an elektrischer Energie um ebensoviel.

Der Betrieb des Ofens verlangt zwei Mann und einen Jungen; bei kaltem Einsatz noch einen Chargierer. Der Elektrodenverbrauch kostet bei kaltem Einsatz 3 bis 4 ℳ, bei flüssigem 1 bis 2,5 ℳ, der Abbrand beträgt 6 bzw. $2^1/_2$ bis 3 Proz.; der Verbrauch an Kalk und Erz ist derselbe wie sonst.

Um die Qualität des erzeugten Produktes zu beleuchten, seien nachstehend ein paar Zahlen aus einer größeren Reihe aufeinander folgender Chargen herausgegriffen, A aus La Praz (September 1907), B aus Remscheid (Oktober 1906), dabei einige legierte Stähle C, ferner einige Festigkeitsprüfungen von Guillet, D.

	Chargen-Nummer	C	Mn	Si	P	S	W	Cr	Ni
A	1786	1,130	0,286	0,239	0,007	0,009	—	—	—
	1787	1,150	0,260	0,184	0,007	0,007	—	—	—
	1788	1,150	0,247	0,246	0,007	0,008	—	—	—
	1789	1,110	0,273	0,199	0,011	0,005	—	—	—
	1790	1,183	0,260	0,176	0,005	0,006	—	—	—
B	846	1,20	0,55	0,33	0,008	0,006	—	—	—
	847	1,11	0,52	0,31	0,010	0,011	—	—	—
	848	1,02	0,51	0,33	0,008	0,007	—	—	—
	849	1,09	0,55	0,30	0,013	0,007	—	—	—
	850	0,81	0,45	0,35	0,010	0,005	—	—	—
C	839	0,68	0,29	0,16	0,012	Spur	21,41	4,64	—
	856	0,67	0,29	0,15	0,010	Spur	23,86	5,54	—
	854	0,87	0,30	0,24	0,009	0,007	—	1,34	1,10
	861	0,97	0,31	0,24	0,007	0,005	—	1,20	1,11

	C	Mn	Si	P	S	Festigkeit kg	Dehnung Proz.	Kontraktion Proz.
D	0,044	—	0,075	0,007	0,005	39,0	30,0	70,6
	0,089	0,076	0,003	0,006	0,016	36,0	31,0	74,6
	0,140	0,320	0,140	0,012	0,006	43,0	30,0	55,0
	0,230	0,230	0,220	0,015	0,006	49,0	28,0	49,0
	0,293	0,320	0,050	0,009	0,024	53,0	26,0	48,0
	0,700	0,125	0,035	0,015	0,007	68,5	18,0	40,0
	0,880	0,080	0,148	0,006	0,009	86,0	13,0	29,0
	1,19	0,110	0,065	0,003	0,004	69,5	17,0	36,0
	1,38	0,190	0,090	0,011	0,005	82,9	11,0	23,0

VI. Verfahren Keller.

Das Kellersche Stahlverfahren gleicht ziemlich weitgehend dem Verfahren von Héroult, nur verwendet Keller an Stelle der beiden hintereinander geschalteten Elektroden Gruppen von gleichpoligen Elektroden und die Apparatur ist etwas anders. Ein solcher 8 Tonnen-Ofen arbeitet seit einiger Zeit bei Holzer u. Co. in Unieux (Frankreich).

VII. Verfahren Kjellin.

Das Prinzip der Induktionserhitzung ist bereits S. 104 erläutert. Die dort angegebene schematische Figur entspricht annähernd auch der Konstruktion des ersten von Benedicks in Gysinge (Schweden) 1899 errichteten kleinen Induktionsofen von 80 kg Fassung. In Gysinge sind nachher noch mehrere feststehende Öfen gebaut worden bis zu 165 KW und etwa 1800 kg Fassung. Auf die mit diesen Öfen erzielten Resultate wird nachher noch zurückgekommen werden. Diese Kjellinschen Induktionsöfen sind in neuerer Zeit ebenfalls kippbar eingerichtet worden und haben Größen bis zu 8500 kg Inhalt und 750 KW Belastung erreicht; damit ist aber auch für reine Induktionsöfen an-

scheinend praktisch die äußerste Grenze erreicht, was in den elektrischen Verhältnissen begründet ist.

Einer der größten der Kjellin-Öfen war in Völklingen (und einer bei Krupp) in Betrieb. Der Schnitt Fig. 43 bis 45 zeigt die bekannte Einrichtung: das Magneteisen, die Wickelung und die Rinne im Mauerwerk; der Ofen ist kippbar eingerichtet, das Kippen geschieht mit elektrischem Antrieb. Der eigentliche Ofenkörper besteht aus einer runden Eisenwanne, die zuerst mit feuerfestem Mauerwerk und dann

Fig. 43.

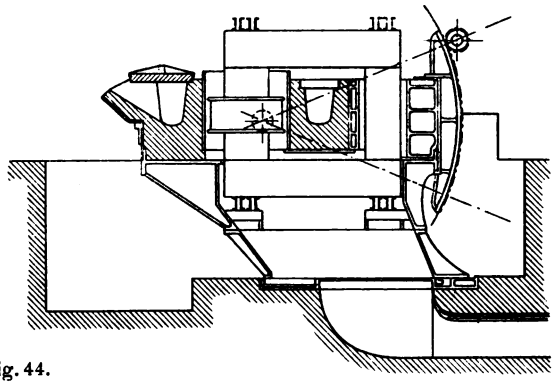


Fig. 44.

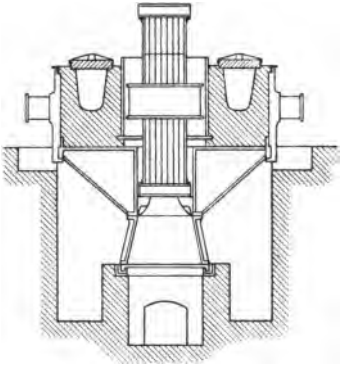
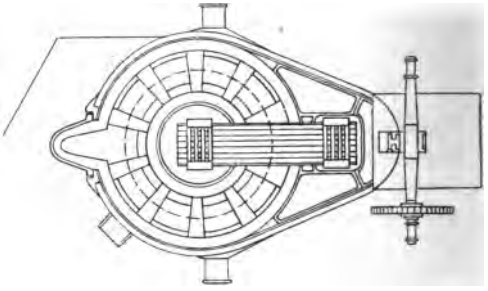


Fig. 45.



Kjellins Induktionsofen.

durch Stampfmasse in der Weise ausgefüllt ist, daß eine kreisförmige Schmelzrinne, die sich gegen den Boden zu etwas verengt, ausgespart wird. Das Futtermaterial ist basische Stampfmasse, die um eine Schablone eingestampft wird. Vor der Inbetriebsetzung trocknet man das Futter, legt dann metallische Einsätze ein, die durch Induktion stark erhitzt und bei der ersten Charge mit eingeschmolzen werden. Die Rinne ist durch segmentartige feuerfeste Deckel abgedeckt, die durch kleine Drehkrane und Flaschenzüge bewegt werden. Fig. 46 zeigt die äußere Ansicht des Völklinger Ofens, von dem nur die Abdeckung der Rinne und

das Joch deutlich sichtbar sind. Während der feststehende Gysinger Ofen durch zwei in verschiedener Höhe angebrachte Stichlöcher halb oder ganz entleert werden mußte, hat man den Ofen jetzt, um ihn für

Fig 46. Kjellins Induktionsofen in Völklingen.

Großbetrieb brauchbar machen zu können, kippbar konstruiert; er hängt in Zapfen; durch Heben der Rückwand ist es möglich, den Ofen nach Wunsch zu entleeren und man ist von der Unzuverlässigkeit der Stichlöcher unabhängig geworden.

Über den Betrieb (in Gysinge) macht Engelhardt folgende Angaben: Sobald der Abstich einer Charge erfolgt ist, wobei jedesmal ein Teil des flüssigen Inhaltes zurückbleiben muß, chargiert man die eine Hälfte des aufzugebenden Materials, erhitzt eine Stunde, gibt die andere Hälfte auf und untersucht nach einer weiteren Stunde, nachdem die Charge geschmolzen ist, den Kohlenstoffgehalt kolorimetrisch und durch Schmiedeprobe; ist er zu hoch, so korrigiert man ihn durch etwas Erz, wenn zu niedrig, durch Roheisen. Eine Viertelstunde vor dem Abstich setzt man Ferrosilicium zu und gibt in die Pfanne beim Abstich etwas Aluminium.

	Aufgegeben				Stromaufwand pro Tonne KW-Std.
	Roheisen	Martinschrott	Stahlschrott	Ferrosilicium (12 Proz.)	
Charge mit 0,7 Proz. C	175 kg	550 kg	125 kg	15 kg	790
„ „ 1,1 „ „	275 „	475 „	75 „	10 „	780
„ „ 1,7 „ „	475 „	350 „	50 „	10 „	790

Analyse des Abstichs:

0,811 Proz. C	0,017 Proz. Si	0,365 Proz. Mn
1,11 „ „	0,12 „ „	0,29 „ „
1,79 „ „	0,108 „ „	0,35 „ „

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um Roheisen mit Erz zu frischen: Aufgegeben wurden 850 kg Roheisen, 85 kg Erzbriketts (51 Proz. Fe), 11 kg Kalk, 15 kg (12 Proz.) Ferrosilicium, 2 kg (85 Proz.) Ferromangan; ausgebracht: 841 kg Stahl mit 1,18 Proz. C, 0,13 Si, 0,24 Mn, 0,15 P; Kraftaufwand: 1192 KW-Std. pro Tonne Stahl. Bei einem späteren in einem größeren Ofen ausgeführten Versuche wurden, wie von anderer Seite mitgeteilt wird, nur 1046 KW-Std. verbraucht, und ein wesentlich besseres Produkt erhalten: 0,4 bis 2,0 C, 0,12 Si, 0,34 Mn, 0.012 S, 0,014 P.

Die Ausführung des Erzfrischprozesses ist nie das Hauptarbeitsfeld des Induktionsofens geworden, sondern die Herstellung hochgekohlten Werkzeugstahls durch einfaches Zusammenschmelzen von feinem schwedischen Roheisen (4,4 C, 0.08 Si, 0,015 S, 0,018 P, 1,00 Mn) und Wallonschmiedeeisen (0,2 C, 0.03 Si, 0,003 S, 0,009 P, 0,12 Mn). Es wurden für verschiedene Qualitäten verwendet:

	hart (1 Proz. C.)	mittel (0,5 Proz. C)	weich (0,2 Proz. C)
Roheisen	300 kg	100 kg	—
Schmiedeeisenabfall	125 „	825 „	900 kg
Stahlabfall	600 „	100 „	—
Ferromangan (80 Proz.) . . .	30 „	1 „	25 „
Ferrosilicium (12 Proz.) . . .	1 „	35 „	35 „
KW-Std. pro Tonne	832 „	1040 „	1204 „

Für weiche Qualitäten war der Gysingeofen nicht recht geeignet. Da bei dem einfachen Zusammenschmelzen, nur der Kohlenstoffgehalt

heruntergedrückt wird, so brauchen die harten Sorten am wenigsten Strom (bei anderen Verfahren, wo erst vollständig entkohlt wird, ist die Sache umgekehrt).

Nach dieser Methode sind ausgezeichnete Resultate erhalten worden, wie durch Versuche der kanadischen Kommission und anderer oft bestätigt werden konnte; z. B.:

	C	Si	S	P	Mn
hart	1,082	0,194	0,008	0,010	0,240
mittel . . .	0,417	0,145	0,008	0,010	0,110
weich . . .	0,098	0,026	0,012	1,012	0,144

Auch zahlreiche Festigkeitsresultate[1]) beweisen die Gleichwertigkeit des so erzeugten Materials mit besten Tiegelstahlqualitäten.

Da den meisten anderen Ländern (außer Schweden) aber kein so reines Ausgangsmaterial zur Verfügung steht, so wurde versucht, auch die Raffination unreiner Einsätze im Kjellin-Ofen durchzuführen. Hierüber hat besonders Röchling[2]) berichtet. Beim Einsatz von Hämatiteisen konnte der Schwefelgehalt von 0,06 Proz. auf 0,013 Proz., bei flüssigem Stahleinsatz von 0,086 Proz. auf Spuren heruntergebracht werden; der Phosphorgehalt von 0,067 auf 0,030 Proz.

In einem 300 kg-Ofen wurden zum Einschmelzen von Roheisen 385 KW-Std. für die Tonne und zum Fertigmachen einer Schrottcharge etwa 600 KW-Std. gebraucht, dabei wurde aber der Schrott (im Gegensatz zu Gysinge) vollständig heruntergefrischt und dann zurückgekohlt. Für flüssige Thomasstahlchargen waren zur völligen Entgasung, Entphosphorung, Entschwefelung, Kohlung usw. nur 150 bis 200 KW-Std. nötig. Die Kraftverbrauchszahlen sind aber, wie Engelhardt für das Schrottschmelzen nachgewiesen hat, außerordentlich abhängig von der Ofengröße; z. B. braucht ein Kjellin-Ofen von 6 bis 7 KW 2200 KW-Std., ein solcher von 100 KW nur noch 1200 KW-Std., von 170 KW 800 KW-Std., einer von 750 KW nur 600 KW-Std. für 1 Tonne Stahl aus Roheisen und Schrott. Leider nimmt der Leistungsfaktor mit steigender Ofengröße stark ab, der $\cos \varphi$ beträgt bei kleinen Chargen bis zu 0,8, bei 6 Tonnen Einsatz nur noch 0,55, Schwankungen an der Stromquelle treten bei Induktionsöfen nicht auf; die Öfen werden alle mit einphasigem Wechselstrom betrieben. Leider muß man bei größeren Öfen stark mit der Periodenzahl heruntergehen (für 1,5 Tonnen Einsatz auf 15, für 8,5 Tonnen auf 5), wodurch ungewöhnlich teure Maschinen nötig werden. Da außerdem die Form der Rinne für Raffinationszwecke wenig geeignet ist, und die Schiefstellung der Badoberfläche beim Stromdurchgang einen weiteren Nachteil bedeutet, so dürfte der reine Induktionsofen kaum noch weitere Verbreitung finden, zumal der kombinierte Induktions-Widerstandsofen von Röchling-Rodenhauser eine ganze Reihe Vorzüge vor dem reinen Induktionsofen aufweist.

[1]) Vgl. Neumann, Elektromet. d. Eisens S. 105, 106. — [2]) Stahl und Eisen 1907, Nr. 3, S. 85.

Engelhardt gibt folgende Kostenaufstellung für einen 736 KW-Ofen:

	A. Bei kaltem Roheiseneinsatz		B. Bei flüssigem Roheiseneinsatz	
Elektrische Energie . .	600 KW-Std. (2 ₰)	12,00 ℳ	500 KW-Std.	10,00 ℳ
250 kg Roheisen	55 ℳ pro Tonne	13,75 „	„ „	13,75 „
790 „ Flußeisenschrott .	45 „ „ „	35,55 „	„ „	35,55 „
12 „ Ferrosilicium . .	115 „ „ „	1,38 „	„ „	1,38 „
Arbeitslöhne	—	1,48 „	„ „	1,23 „
Anheizen	—	0,18 „	„ „	0,15 „
Ofenfutter	—	0,43 „	„ „	0,36 „
Materialien	—	1,14 „	„ „	1,14 „
Kokillen	—	1,30 „	„ „	1,00 „
Zinsen und Amortisation	—	1,21 „	„ „	1,00 „
Aufsicht und Generalia .	—	3,00 „	„ „	2.50 „
		71,42 ℳ		68,06 ℳ

VIII. Andere (reine) Induktionsverfahren.

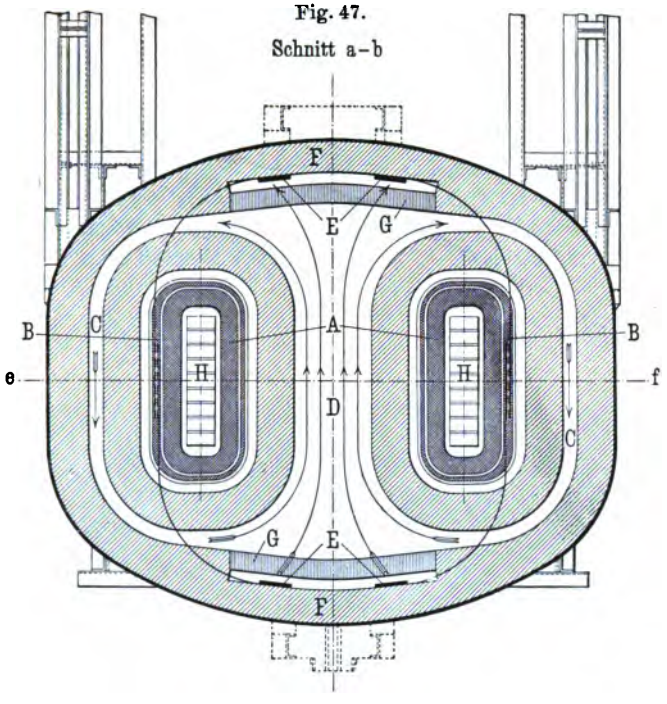
Von anderen Induktionsofensystemen ist die Mehrzahl kaum über das Versuchsstadium hinausgekommen. Die Öfen von Colby (90 kg) und Schneider (1000 kg) sind nur Versuchsöfen; nur der Frick-Ofen ist in größeren Abmessungen in den Betrieb gekommen (bei Krupp ein 10 Tonnen-Ofen, in Sheffield ein 1,8 Tonnen-Ofen), über Arbeitsweise und Resultate ist nichts bekannt. In Domnarvfet (Schweden) war eine Zeitlang ein 7,5 Tonnen-Ofen (Schlingenofen), System Elektrometall, in Betrieb.

IX. Verfahren Röchling-Rodenhauser.

Auf den Röchlingschen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen hatte man sich, wie schon angegeben, erfolgreich bemüht, den Kjellin-Ofen mehr geeignet für den hüttenmännischen Betrieb zu gestalten. Dabei ist man schließlich zu dem kombinierten System gekommen, weil der reine Induktionsofen mit seiner schmalen Rinne für Raffinationsarbeiten sich als unpraktisch erwies. Das Röchling-Rodenhausersche Ofensystem ist, wie schon S. 105 auseinandergesetzt, eine Kombination von Induktions- und Widerstandsheizung. Die wesentlichsten Vorteile bestehen darin, daß die metallurgischen Operationen nicht mehr in den ringförmigen Rinnen, sondern in einem Arbeitsherd, ähnlich wie beim Siemens-Martin-Ofen, durchgeführt werden. Die Öfen sind sowohl für einphasigen Wechselstrom wie für Drehstrom eingerichtet, sie sind kippbar, haben Arbeitstüren, die das Chargieren und die Übersicht erleichtern und das Schmelzbad stets zugänglich machen; sie eignen sich also nicht nur zum Schmelzen, sondern ebensogut zum Raffinieren, wie die später angegebenen Resultate beweisen. Der Strom zur Speisung der Widerstandserhitzung wird vom gleichen Transformator mittels

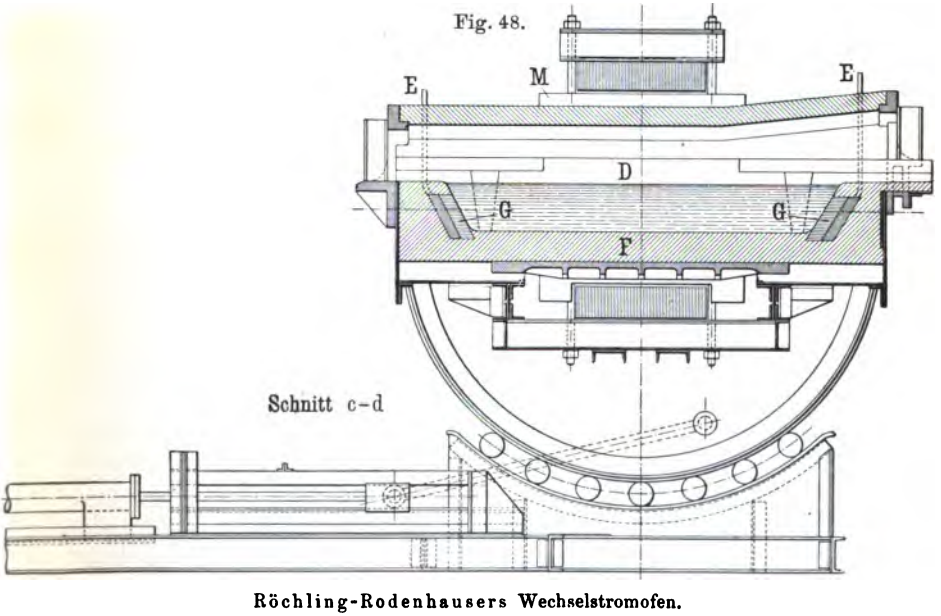
Fig. 47.

Schnitt a–b



Röchling-Rodenhausers Wechselstromofen.

Fig. 48.

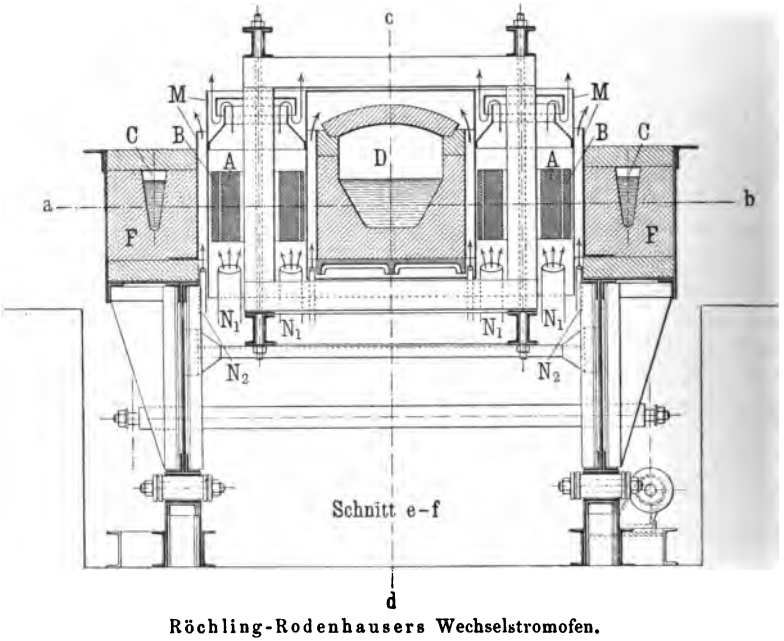


Röchling-Rodenhausers Wechselstromofen.

einer getrennt aufgesetzten Sekundärspule entnommen. Gegenüber dem Kjellin-Ofen weist der kombinierte Ofen wesentlich günstigere elektrische Verhältnisse auf und hat geringeren Energieverbrauch.

Der zuerst konstruierte Wechselstromofen von Röchling-Rodenhauser hatte eine Form, die aus den Fig. 47 bis 49 deutlich zu erkennen ist[1]). Die Figuren stellen einen 5 Tonnen-Ofen vor, der mit 15 Perioden und 5000 Volt betrieben wurde, augenblicklich ist noch ein 8 Tonnen-Ofen dieser Art in Völklingen in Betrieb. Die oblong geformten Kerne des Magneteisens H sind beide mit Wickelungen A versehen,

Fig. 49.



Röchling-Rodenhausers Wechselstromofen.

und zwar tragen sie zwei Wickelungen, die durch einen Luftraum voneinander getrennt sind. Um die Kerne ziehen sich die schmalen Schmelzrinnen C, welche in der Mitte des Joches zu einer breiten Herdfläche D zusammenfließen. Der eingebaute Ofentransformator speist also hier zwei Sekundärstromkreise, einerseits die in sich kurz geschlossenen Schmelzrinnenstromkreise C, andererseits die mit sehr hohen Stromstärken und niedriger Spannung arbeitende kupferne Sekundärwickelung B, welche mit den in die Ofenwände F eingebauten Metallplatten (Polscheiben) E in Verbindung steht und welche durch die Stromübertragungsmasse G hindurch die Widerstandsheizung des Ofeninhaltes besorgt. Die Masse G vor den Polscheiben leitet erst bei höherer

[1]) Wedding, Stahl und Eisen 1907, Nr. 45, S. 383.

Temperatur. Auf Grund der elektrischen Verhältnisse tritt im Ofen eine in der Fig. 47 angedeutete Strömung des geschmolzenen Ofeninhaltes ein, die für die metallurgischen Arbeiten nur vorteilhaft ist. Der Ofen läuft auf Rollen und kann zum Abziehen der Schlacke oder zum Ausgießen des Inhaltes hydraulisch gekippt werden. Der Ofen ist mit Gewölbeplatten (sog. Fuchsdeckeln) abgedeckt, die nur bei Ausbesserungen entfernt werden. Durch Einblasen von Wind (durch Rohre *N*) werden die Wickelungen gekühlt. Die ersten Öfen waren mit Magnesiamasse ausgestampft, während man später ebensogut die billigere Dolomitmasse angewandt hat. Das Gewölbe besteht aus Schamottesteinen. Bei der Ingangsetzung des Ofens wurden zunächst Flußeisenringe eingelegt, diese durch Induktion auf 900 bis 950° erwärmt, dann

Fig. 50.

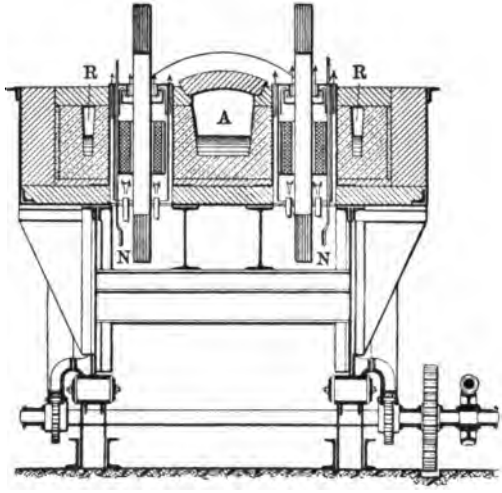
Wechselstromofen nach Röchling-Rodenhauser.

flüssiges Roheisen eingegossen. Es hat sich jetzt aber herausgestellt, daß die Anheizung auch mit Schrott ganz gut zu erreichen ist. Fig. 50 zeigt die äußere Ansicht des Wechselstrom-Röchling-Rodenhauser-Ofens.

Eine weitere Vervollkommnung dieses Ofensystems war die Einrichtung des Ofens für Drehstrom. Beim Kjellin-Ofen mußte man schon bei Einsatzgewichten von 500 kg mit der Periodenzahl auf 25, bei 1500 kg Einsatz auf 15 heruntergehen; dem einphasigen Röchling-Rodenhauser-Ofen gelang es bereits bei 700 kg Einsatz noch mit 50 Perioden zu arbeiten, während man mit 25 Perioden noch bis 3 Tonnen Einsatz heraufgehen konnte; aber auch hierzu waren noch teuere Maschinen notwendig. Durch Einführung des Drehstromofens fällt die Beschaffung besonderer Maschinen weg und der Ofen kann direkt an das Werkdrehstromnetz angeschlossen werden. Der erste Drehstromofen in Völklingen von $1^1/_2$ Tonnen arbeitete mit 50 Perioden;

es werden aber jetzt schon Drehstrom-Induktionsöfen mit 50 Perioden bis zu 3 Tonnen, mit 25 Perioden arbeitend bis zu 8 bis 10 Tonnen gebaut. Der Vorteil der Drehstromöfen liegt also bei Neuaufstellung darin, daß man die billigeren Drehstrommaschinen verwenden oder diese Öfen direkt an die Netze bestehender Zentralen anschließen kann, ohne daß irgendwelche Stromstöße oder eine ungleiche Belastung der Phasen zu befürchten ist.

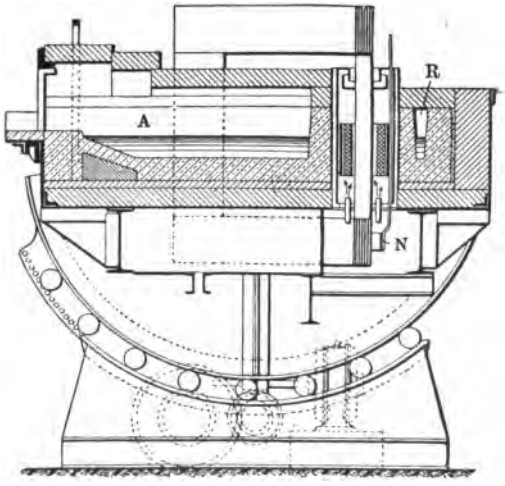
Fig. 51.



Die Einrichtung des Drehstromofens[1]) zeigen die Fig. 51 bis 53, die äußere Ansicht Fig. 54.

Der Drehstromofen ähnelt weitgehend dem eben besprochenen Wechselstromofen, nur sind drei bewickelte Kerne vorhanden, die durch das auch äußerlich sichtbare Hufeisenjoch verbunden sind. Da wo die drei schmalen Rinnen *R* zusammenlaufen, also zwischen den Schenkeln des Transformators, sind drei Arbeitstüren angeordnet, durch die der breite Arbeitsherd *A* leicht übersehen und beschickt werden kann. An diesen Stellen liegen auch die Polscheiben in der Wandung eingebettet. Auch hier sitzt über der Primärwickelung eine sekundäre, deren eines Ende zu einer am Joch befestigten Nullpunktschiene *N* führt, das andere aber mit den Polscheiben verbunden ist. Der Verkettungspunkt der sekundären Ströme liegt also in dem selbst

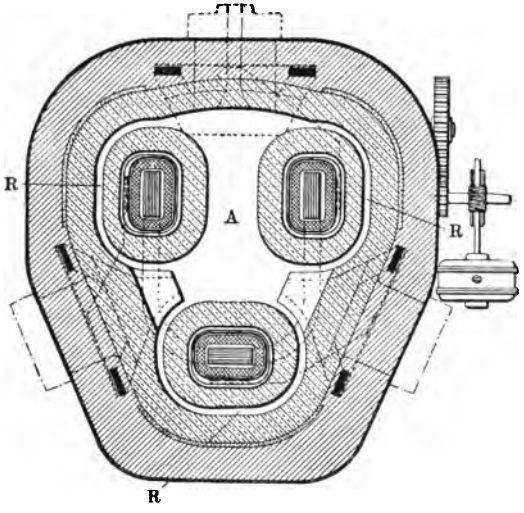
Fig. 52.



Röchling-Rodenhausers Drehstromofen.

[1]) Neumann, Stahl und Eisen 1908, Nr. 33 u. 34, S. 1161 u. 1202.

Fig. 53.



Röchling-Rodenhausers Drehstromofen.

Fig. 54.

Röchling-Rodenhausers Drehstromofen in Völklingen.

als Heizwiderstand dienenden Schmelzgut im mittleren Herde. Das Einsetzen von Schrott oder das Eingießen flüssigen Eisens geschieht durch eine der hinteren Arbeitstüren, ebenso das Abziehen der Schlacke. Der Abstich geschieht durch Kippen des Ofens nach vorn durch Ausguß aus der Schnauze.

Eine charakteristische Eigenschaft des Röchling-Rodenhauser-Drehstromofens ist die Drehbewegung des Schmelzbades. Beim Einblick in den Ofen fällt jedem sofort die kreisende Bewegung des Ofeninhalts auf, welche natürlich für die Durchmischung des Bades bei Herstellung legierter Stähle, aber auch schon bei den Raffinationsarbeiten außerordentlich günstig wirkt. Diese Rotation ist keine zufällige, sondern es bildet sich zwischen den Schenkeln des Joches ein Drehfeld wie an Drehstrommotoren.

Die Arbeitsweise ist im Wechselstromofen wie im Drehstromofen folgende: In den vorgewärmten Ofen gießt man eine bestimmte Menge Thomasstahl, der im Konverter fertiggeblasen ist; auf das Bad kommt gebrannter Kalk und Walzensinter oder Eisenerz. Diese Entphosphorungsschlacke wird nach etwa zwei Stunden abgezogen. Nach Beseitigung dieser eisenhaltigen Schlacke findet bei Erzeugung von Kohlenstoffstählen jetzt sofort ein entsprechender Zusatz von Kohle statt; dann bildet man durch Aufwerfen von Kalk eine zweite Schlacke, die zur Entschwefelung dient; unter dieser steht das Bad so lange ab, bis das Bad vollständig entgast ist. Die zweite Schlacke ist ganz weiß (eisenfrei) und zerfällt an der Luft. Die Desoxydation des Bades geschieht durch Zusatz von Ferrosilicium beim Aufbringen der zweiten Schlacke. Kohlenstoffstähle werden dann direkt abgestochen, bei legierten Stählen macht man erst noch die entsprechenden Zuschläge.

In dieser Weise stellt man in Völklingen aus Thomasstahl bei zwei- bis dreistündiger Chargendauer mit rund 200 bis 300 KW-Std. Stahl einer besseren Martin- oder Tiegelstahlqualität her, der auf Schienen verwalzt wird. Diese sogenannten verschleißfesten Elektrostahlschienen haben vor den Thomasschienen den Vorteil größerer Dichte und Homogenität.

Derselbe Ofen dient auch zur Herstellung von Formguß (für Automobilbau) aus Schrottchargen. Man läßt beim Abstich einen Rest von etwa 400 kg in dem Ofen, setzt durch alle drei Türen Schrott ein, wovon (bei 230 KW Energiezufuhr in dem kleinen $1^1/_2$ Tonnen-Ofen) in der Stunde 400 bis 500 kg einschmelzen. Sind etwa 700 kg eingeschmolzen, so raffiniert man, wie bei der flüssigen Charge angegeben; alle 3 bis $3^1/_2$ Stunden ist eine Charge von 700 kg fertig und kann abgestochen werden. Der Kraftaufwand für 1 Tonne Stahl beim Verschmelzen von Schrott ist rund 900 KW-Std.

Der kleine Ofen von $1^1/_2$ Tonnen nimmt bei 400 bis 420 Volt verketteter Spannung und 380 bis 400 Amp. für die Phase rund 200 bis 230 KW auf, so daß sich ein $\cos \varphi$ von 0,75 bis 0,80 ergibt. Zur Bedienung sind zwei Mann ausreichend.

Die Kosten bei der Verarbeitung von flüssigem Stahl stellen sich etwa wie folgt (bei einem 5 Tonnen-Ofen) für 1 Tonne:

Amortisation	1,00 ℳ
Kraftverbrauch 230 bis 280 KW-Std. (280 KW-Std. zu 4,5 ₰)	12,60 „
Verbrauch an Zuschlägen	2,25 „
Betriebslöhne	0,75 „
Kühlwind	0,21 „
	16,81 ℳ

Hierzu kommt noch der Wert des Einsatzmaterials.

Über die Qualität der erzeugten Produkte geben nachstehende Zahlen Aufschluß:

Einsatz P	Einsatz S	Resultat bei flüssigem Einsatz C	Mn	Si	P	S	Festigkeit	Dehnung	Kontraktion
0,127	0,069	0,068	0,275	0,032	Spur	0,024	33,3 kg	36,0 Proz.	76,2 Proz.
0,069	0,057	0,099	0,542	0,31	Spur	0,032	43,8 „	34,0 „	55,7 „
0,051	0,073	0,194	0,420	0,55	0,020	0,024	51,1 „	27,5 „	45,6 „
0,072	0,073	0,440	0,738	0,30	0,024	0,024	70,0 „	23,0 „	43,8 „
0,025	0,097	0,718	0,376	0,29	0,018	0,020	89,8 „	13,5 „	15,5 „
0,045	0,065	0,835	0,321	0,29	0,015	0,028	96,8 „	12,5 „	17,8 „

Schrott-Einsatz						
P	S	C	Mn	Si	P	S
0,045	0,089	0,715	0,607	0,33	0,011	0,024
0,043	0,121	0,356	0,841	0,25	0,040	0,028
0,056	0,097	0,337	0,405	0,10	0,019	0,019

Seit diesen Ergebnissen der ersten Zeit sind auch in der Raffination weitere Fortschritte gemacht worden, wie nachstehende neuere Analysen von Produkten zeigen, die im 8 Tonnen-Ofen gewonnen wurden[1]).

Einsatz P	Einsatz S	Resultate bei flüssigem Einsatz C	Mn	Si	P	S
0,076	0,073	0,61	0,35	0,14	Spur	0,024
0,085	0,097	0,72	0,37	0,21	Spur	0,016
0,088	0,065	1,01	0,32	0,04	Spur	Spur
0,070	0,048	1,18	0,29	0,20	0,014	Spur
0,060	0,048	1,52	0,29	0,20	0,014	Spur
		Manganstahl				
0,087	0,044	0,80	0,85	0,10	Spur	0,016
0,088	0,057	0,53	0,80	0,17	0,018	Spur
0,080	0,073	0,27	0,67	0,23	Spur	0,029
0,031	0,081	0,06	0,44	0,18	Spur	0,024

Elektrostahl.

Man könnte annehmen, der elektrische Ofen gehe darauf aus, dort, wo es der Preis gestattet, die Funktionen des Martinofens zu übernehmen, um Rohmetall in Konstruktionsstahl zu verwandeln. Dieser

[1]) Rodenhauser, J. Iron & Steel Inst. 1909, S. 291/92.

System	Anzahl	Firma	In Betrieb kg Einsatzgewicht	Im Bau kg Einsatzgewicht	Stromart	Bemerkungen
		A. Induktionsöfen:				
Kjellin	1	Friedr. Krupp, Essen	8500	—	Einphasiger Wechselstrom	750 KW
„	1	Oberschles. Eisenindustrie A.-G. Gleiwitz	1500	—	„	180 „
„	1	Poldihütte, Kladno (Böhmen)	4000	—	„	440 „
„	1	Brauns Söhne, Vöcklabruck (Österreich)	400	—	„	65 „
„	1	Vidua de Urigoitia è Hijà, Araya (Spanien)	1500	—	„	215 „
„	1	Alti Forni Gregorini, Lovere (Italien)	—	1500	„	330 „
„	1	Eisenwerk Gysinge (Schweden)	1500	—	„	175 „
„	1	Metall. Akiebolaget Trollhättan (Schweden)	—	2000	„	300 „
„	1	Vickers Sons & Maxim, Sheffield (England)	550	—	„	150 „
„	1	Gröndal-Kjellin Co., Nine Elms Lane (England)	100	—	„	60 „ Versuchsofen.
„	1	Amer. Electric Furnace Co., Niagara	800	—	„	150 „
„	1	„ „ „ „ „	100	—	„	60 „
	12					
Röchling-Rodenhauser	1	Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke (Völklingen)	8500	—	„	750 „ Einsatz: Konverterstahl für Qualitätsstahl und Schienen.
	1	„ „ „ „ „	3500	—	„	400 „
	1	„ „ „ „ „	2000	—	Drehstrom	275 „
„	1	Bergische Stahlindustrie Remscheid	—	5000	Einphasiger Wechselstrom	500 „ —
„	1	Le Gallais, Metz & Co., Dommeldingen	700		„	100 „ Einsatz: flüssig. Roheisen bzw. flüssiger Stahl a. d. 3,5 t-Ofen.
„	2	„ „ „	3500	—	„	300 „
„	1	„ „ „	1500	—	Drehstrom	275 „
„	1	Aciéries Liègoises, Bressoux-les Liège (Belgien)	1000	—	„	200 „ Kalter Einsatz für Stahlformguß.
„	1	Knöpfel, Walzenhausen (Schweiz)	—	1000	„	175 „ Dasselbe.
	10					
Schneider	1	Schneider & Co., Creusot (Frankreich)	1000	—	„	Versuchsofen.
Colby	1	Disston & Sons, Philadelphia	90	—	Einphasiger Wechselstrom	„
Frick	1	Friedr. Krupp, Essen	10000	—	„	750 KW
„	1	Brown & Co., Sheffield (England)	1800	—	„	200 „
		B. Lichtbogenöfen.				
Héroult	1	Stahlwerke R. Lindenberg, Remscheid-Hasten	3000	—	„	370 „ Flüss. Eins. a. Martinofen f. Werkzeugst.
„	1	„ „ „	1800	—	„	300 „
„	1	Bismarckhütte, Bismarckhütte (Oberschlesien)	3000	—	„	400 „ Fest. u. flüss. Einsatz für Werkzeugstahl.
„	1	„ „ „	1000	—	„	260 „

Héroult	1	Mannesmannröhrenwerke, Burbach	—	3000	Einphasiger Wechselstrom	400 KW	Martinstahl f. Rohren und Formguß.
„	1	Danner & Co., Judenburg (Österreich)	2000	—	„	300 „	Martinstahl f. Werkzeugstahl.
„	1	Gebr. Böhler & Co., Kapfenberg (Österreich) . .	2500	—	„	350 „	Kalt. u. flüss. Einsatz für Werkzeugstahl und Formguß.
„	1	G. Fischer, Schaffhausen (Schweiz)	1000	—	„	250 „	Kalter Einsatz für Stahlformguß.
„	1	Soc. Electromét. Française, La Praz (Savoyen) .	3000	—	„	370 „	Dasselbe.
„	1	Aciéries au Saut du Tarn, St. Juéry (Frankreich)	5000	—	„	600 „	Dasselbe.
„	1	Aktiebolag. Héroults Electr. Stal, Kortfors (Schwed.)	4500	—	„	300 „	—
„	1	Holcomb & Co., Syracuse (Ver. Staaten)	5000	—	„	—	Eins. f. fl. Roheisen.
„	1	Nolde Electric Co., Baird (Ver. Staaten)	5000	—	„	—	—
„	1	Firth Sterling Steel Co., Mc Keesport (Amerika)	—	10000	„	—	—
„	2	Società Tubi Mannesmann, Dalmine (Italien) . .	—	6000	„	736 „	Kalt. Einsatz f. Rohre.
	16						
Du Giffre	2	Soc. d. Hauts-Fourneaux et Forges Allevard (Frankr.)	3200	—	„	500 „	—
Keller	1	Holtzer & Co., Unieux (Frankreich)	8000	—	„	750 „	Flüssiger Stahl.
Girod	1	Soc. Electromét. Procédés Girod, Ugine (Savoyen)	1800	—	„	300 „	Kalter Einsatz für Spezialstähle und Formguß.
„	2	„ „ „ „ „ „	—	2000	„	300 „	
„	2	„ „ „ „ „	—	8–10000	„	1200 „	
„	1	Oehler & Co., Aarau (Schweiz)	2000	—	„	300 „	Kalter Einsatz für Formguß.
„	1	Jon Cockerill, Seraing (Belgien)	—	3—4000	„	450 „	Kalter u. flüss. Einsatz f. Spezialstahl.
„	1	Stotz, Stuttgart-Kornwestheim	2000	—	„	300 „	Kalter Einsatz für Stahlformguß.
„	—	Marrel Frères, Rive de Gier	—	—	„	—	—
„	—	Ternitzer Eisen- und Stahlwerke, Ternitz	—	—	„	—	—
	8						
Stassano	1	Bonner Fräserfabrik, Bonn	1000	—	Drehstrom	185 „	Kalt. Eins. f. Stahlformguß u. Werkzeugstahl.
„	1	„ „ „	—	1000	„	185 „	Dasselbe.
„	2	Forni Termoelettrici Stassano, Turin	5000	—	„	750 „	Kalter Einsatz für Spezialstahl und Stahlformguß.
„	2	„ „ „ „	900	—	„	180 „	
„	1	„ „ „ „	—	900	„	180 „	
„	2	„ „ „ „	400	—	Einphasiger Wechselstrom	75 „	
„	1	Arsenal, Turin	700	—	Drehstrom	150 „	Geschoßmaterial.
„	1	„ „	—	700	„	150 „	

Fall wird nur ganz selten eintreten. Dagegen wird der Elektrostahlprozeß den teuren und umständlichen Tiegelprozeß langsam verdrängen, denn er übertrifft ihn an Qualität und an Billigkeit. Die Hauptleistung des elektrischen Ofens ist Qualitätsleistung. Die verschiedenen mitgeteilten Qualitätsresultate zeigen, daß eine Verfeinerung des behandelten Materials erreicht werden kann, wie es selbst der Tiegelprozeß nicht zu leisten imstande ist. Dieses Resultat ist aber nicht die charakteristische Eigentümlichkeit eines bestimmten Ofensystems, sondern es ist das Charakteristikum der elektrischen Erhitzung, die bei neutraler Atmosphäre weit höhere Temperaturen hervorzubringen gestattet, wie die bisherigen Mittel, wodurch eine wirksamere Entfernung der letzten Reste von Verunreinigungen und namentlich eine weitgehende Entgasung erzielt wird. Phosphor und Schwefel verschwinden fast vollständig, die Desoxydation ist ebenfalls eine fast vollständige und von anderen Apparaten nicht erreichte. Die Folge davon ist eine außerordentliche Gleichmäßigkeit und Homogenität des Materials, wie sie Martin- und Tiegelstahl nicht zeigen, was sich namentlich bei Schlagproben bemerkbar macht.

Die Überlegenheit des elektrischen Raffinationsverfahrens beruht also zunächst in der Möglichkeit der fast vollständigen Entfernung der Verunreinigungen, dazu kommt aber noch als ebenso wichtiger Faktor die Sicherheit und Zuverlässigkeit, mit der dieses Resultat erreicht wird[1]).

Elektrostahl ist weicher, schmiedet sich besser und verträgt höhere Erwärmung wie Tiegelstahl, er ist reiner und seine Herstellungskosten sind billiger wie die des letzteren. Bei gleicher Zähigkeit verträgt der Elektrostahl einen um 20 bis 40 Proz. höheren Kohlenstoffgehalt und setzt der Abnutzung daher einen größeren Widerstand entgegen. Seigerungen sind bei der großen Reinheit fast ausgeschlossen, Oberflächenfehler können auch kaum auftreten, da der Stahl ganz blasenfrei ist. Infolge seiner Reinheit ermöglicht Elektrostahl die Herstellung bisher unmöglicher Legierungsstähle. Die Erzeugung des Elektrostahls ist von der Reinheit des Ausgangsmaterials ganz unabhängig.

Elektrostahlanlagen.

Es ist nicht ganz leicht, zu einem bestimmten Zeitpunkte ein absolut richtiges Bild über den Stand einer außerordentlich rasch aufblühenden neuen Industrie zu geben. Die vorstehende Tabelle zeigt eine sehr sorgfältige Aufstellung der bestehenden und im Bau befindlichen Elektrostahlanlagen, welche von der Leitung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute im Herbst 1908 gesammelt wurde[2]). Eine Reihe Anlagen, die damals als „im Bau" bezeichnet sind, sind inzwischen in Betrieb gekommen; andere, deren Betrieb eingestellt ist, sind weggelassen worden.

[1]) Thallner, Stahl und Eisen 1907, Nr. 44, S. 1677 und Nr. 48, S. 1721. — [2]) Stahl und Eisen 1908, Nr. 41, S. 1469.

Siliciumcarbid.

Von Dr.-Ing. **R. Amberg** (Duisburg).

A. *Carborundum.* Carborundum ist ein Kunstname für das einfache Carbid des Siliciums, das aus einer Vereinigung von je einem Atom Silicium und Kohlenstoff besteht. Entsprechend der Stellung seiner Komponenten im periodischen System der Elemente und ihrer nahen Nachbarschaft in derselben Gruppe ist nicht zu erwarten, daß sie mit besonderer Heftigkeit aufeinander reagieren werden; es sind viele Fälle bekannt, in denen Silicium und Kohlenstoff sich gegenseitig in Verbindungen oder Lösungen vertreten können, und in letzter Zeit scheinen gegenseitige Lösungen dieser beiden Elemente aufgefunden worden zu sein. Wie in der benachbarten Gruppe Aluminium und Bor, so hat auch in dieser das Element mit höherem Atomgewicht den stärker betonten metallischen Charakter. Ihre Vereinigung zu einem chemisch neuen Körper vollzieht sich nur bei hoher Temperatur unter sehr geringem Wärmeaustritt, und der neue Körper beansprucht unter anderem insofern ein großes wissenschaftliches Interesse, als die eine seiner Komponenten, der Kohlenstoff, die Grundsubstanz alles organischen Lebens, auf die geringsten Energiereizungen reagiert, während die andere, das Silicium, mit geringen Ausnahmen bei seinen Reaktionen stets größere Energiemengen bewegt. Es ist als wesentlicher Bestandteil der Gesteine am stärksten von allen Elementen in der Erdrinde vertreten und stellt somit das Urbild eines anorganischen Elementes dar.

Physikalische Eigenschaften. Carborundum besteht in einer meist graugrünlichen, im reinen Zustande vermutlich weißen, amorphen und in einer kristallisierten, meist dunkel gefärbten oder durch lebhaftes Farbenspiel ausgezeichneten Form. In dieser letzteren bildet es bald spitze, nadelförmige Aggregate, bald mehr oder weniger dicke, sechsseitige Tafeln, die dem hexagonalen System angehören sollen. Kristalle, die frei von allen Verunreinigungen dargestellt worden sind, waren klar durchsichtig und farblos; sie sollen nach neueren Untersuchungen das Licht stärker brechen als Diamant und erhalten somit einen Wert als künstliche Edelsteine, der noch dadurch gehoben wird, daß es bisher nur zufällig geglückt ist, größere Carborundumkristalle farblos darzustellen. In Verbindung mit Diamant würden sich daraus

kleine, geradsichtige Prismenokulare mit sehr starker Dispersion herstellen lassen.

Die für die Technik bedeutungsvollste Eigenschaft der Kristalle ist ihre außerordentliche Härte; sie liegt zwischen 9 und 10, jedoch näher an 10 in der Mohrschen Skala[1]). Die spezifische Dichte beider Modifikationen wird zu 3,22 angegeben. Sie ist geringer als diejenige von Schmirgel. Räder aus Carborundum besitzen also vor solchen aus Schmirgel von gleichem Volumen den Vorzug, daß sie leichter sind. Siliciumcarbid leitet die Wärme und Elektrizität und hat einen äußerst geringen Ausdehnungskoeffizienten, so daß sich weißglühende Gegenstände aus Carborund in Wasser abkühlen lassen, ohne eine Einbuße an Festigkeit zu erleiden. Es ist ein Leiter zweiter Klasse, jedoch mit geringerem Temperaturkoeffizienten als Kohle.

Chemische Eigenschaften. Siliciumcarbid ist eines der reaktionsträgsten, schwerst angreifbaren Produkte. Wässerige Lösungen von Säuren sind fast ohne Einfluß auf dasselbe, selbst ein Gemisch von Salpetersäure-Monohydrat und Fluorwasserstoffsäure greift es nicht an. An der Luft bleibt das Gasgebläse fast wirkungslos, bei 1000° wird es von Schwefel gar nicht, von Sauerstoff erst bei sehr langer Einwirkung oberflächlich verändert; Chlor wirkt bei 600° langsam, bei 1200° rasch und vollständig zerstörend ein. Wasserdampf oxydiert das Carborundum bei 1300 bis 1400°; unter den gasförmigen Reaktionsprodukten finden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff, jedoch keine Kohlenwasserstoffe. Geschmolzene Alkalisalze schwacher Säuren, sowie geschmolzene Ätzalkalien zersetzen das Carbid, indem sie Silikate und Carbonate oder freien Kohlenstoff bilden. Diese Reaktionen, die durch Zusatz von Nitraten oder Natriumsuperoxyd beschleunigt werden, lassen sich vorteilhaft zur Analyse (Siliciumbestimmung) verwenden, während für die Bestimmung des Kohlenstoffs meist noch die Verbrennung mit Bleichromat erforderlich ist. Auch Kaliumbisulfat zersetzt die Verbindung langsam. Ebenso wirken Metalloxyde oxydierend auf das Carbid ein; so ist z. B. Bleioxyd, in welchem es sich mit Leichtigkeit löst, schon zur annähernden Gehaltsbestimmung in ähnlicher Weise verwendet worden, wie früher zur Heizwertbestimmung von Brennstoffen. Bei einer Temperatur, welche diejenige seiner Bildung nur wenig überschreitet, erleidet es eine Dissoziation in Silicium, welches dampfförmig entweicht, und Kohle, welche in der für jene Temperatur beständigen Form als Graphit zurückbleibt; dieser bewahrt dabei die Gestalt der Kristalle von Siliciumcarbid.

Bildungsweisen. Etwa zur gleichen Zeit wie der Erfinder des technischen Verfahrens beschäftigte sich Moissan, ebenfalls auf der

[1]) Für die Klassifizierung der Schleifmittel hat sich die Mohrsche Skala als wenig zweckmäßig erwiesen, da gerade zwischen Härte 9 und 10 ein fast ebenso großer Abstand besteht wie zwischen Härte 1 und 9.

Suche nach künstlichen Diamanten, mit der Herstellung von Siliciumcarbid und gab folgende Bildungsweisen desselben bekannt:

1. Direkte Vereinigung von Si mit C durch Auflösen des letzteren in geschmolzenem Silicium bei der Temperatur des Gebläseofens:

$$Si_{fl} + C = SiC \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

2. Elektrische Erhitzung eines Gemisches von Si und C im Verhältnis ihrer Atomgewichte oder von Kohle mit Siliciumeisen oder von Eisen, Kieselsäure und Kohle:

$$Si_{fest} + C = SiC.$$

3. Einwirkung der beiden Elemente im dampfförmigen Zustande im elektrischen Ofen aufeinander.

4. Reduktion von Kieselsäure durch Kohle:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Schützenberger erhielt amorphes Siliciumcarbid, als er Silicium mit Kieselsäure im geschlossenen Kohletiegel mehrere Stunden bei lebhafter Rotglut erhitzte; er wurde hierzu durch die Versuche seines Schülers Colson geführt, der mit Benzol beladenen Wasserstoff zwei bis drei Stunden lang bei Weißglut über Silicium leitete. Anstatt des Wasserstoffs kann man auch Kohlendioxyd verwenden.

In der Natur ist Siliciumcarbid bisher nur in Meteoriten aufgefunden worden. Seiner Entstehung nach damit verwandt dürfte das im Roheisen und in Hochofensauen beobachtete Material sein, das öfter mit Diamant und mit kristallisierter Tonerde verwechselt worden ist [1]).

Geschichte. Während das amorphe „Siliciumcarbür", SiC, anscheinend zum ersten Male im Jahre 1885 beschrieben worden ist, hat neben den Gebrüdern Cowles wesentlich Acheson das Verdienst (1891), den Körper in kristallisierter Form dargestellt und seinen Wert als Schleifmaterial erkannt zu haben. Er zögerte denn auch nicht mit der technischen Verwertung. Im Jahre 1893 machte er die Öffentlichkeit durch Ausstellung seiner Produkte auf der Weltausstellung in Chicago mit seiner Erfindung bekannt. Damals machte Cowles geltend, daß er bei Versuchen, Quarz zu schmelzen, bereits 1885 den gleichen Körper erhalten, ihn jedoch auf die Untersuchung von Prof. Mabery hin für ein Suboxyd des Siliciums angesehen hatte. So haben verschiedene Ideen, bei dem einen der Versuch, Quarz zu schmelzen, bei dem anderen der Wunsch, Kohlenstoff zu kristallisieren, zu dem gleichen neuen Produkte geführt. Als erster, der, obwohl unbewußt, kristallisiertes Carbid in Händen gehabt hat, ist, einer Vermutung von Moissan zufolge, Despretz zu betrachten, der (1849) beim Schmelzen von Kieselsäure im Kohlelichtbogen einen Körper erhielt, welcher Rubin und Chromstahl zu ritzen vermochte.

---

[1]) Die hierauf bezüglichen Arbeiten sind jüngst von Neumann (Zeitschrift f. Elektrochem. 15, 817 ff.) zusammenfassend betrachtet worden.

Es ist nicht ohne Interesse, die Entstehung des modernen Produktionsverfahrens aus den ersten Versuchen Achesons zu verfolgen. Eine mit Kokspulver ausgestampfte Eisenschale und ein darüber hängender Kohlestab bildeten die Versuchsausrüstung, mit der Acheson Kohlenstoff kristallisieren wollte. Dabei scheint ihm die Idee vorgeschwebt zu haben, daß geschmolzene Tonerde oder deren Silikat vielleicht ein brauchbares Lösungsmittel sei. Er erhielt unter den Reaktionsprodukten aus Ton und Kohle blaue Kristalle, die er, da bald festgestellt war, daß sie nicht aus Diamanten bestanden, für eine Verbindung von Tonerde und Kohle hielt und denen er den Namen Carborundum gab, den er aus „Carbo" und „Corundum" zusammenzog. Er fand aber schnell, daß diese Kristalle gleichwohl eine große Härte besaßen und daß man mit ihrem Pulver sogar Diamanten schleifen konnte. Eine größere Ausbeute an solchen Kristallen erhielt er, als er den Lichtbogen zwischen horizontalen Elektroden spielen ließ; und als es sich zeigte, daß bei einer bestimmten Temperatur die größte Ausbeute erhalten wurde, war mit dieser Anordnung bald der Übergang vom Lichtbogen- zum Widerstandsofen gefunden. Dieser erlaubte ein genaueres Einstellen der Temperatur und war als allgemeinstes Hilfsmittel für die Reduktion sämtlicher Oxyde schon lange vorher von Borchers empfohlen wurden.

Noch bevor die chemische Zusammensetzung ergründet war, hatte Acheson den neuen Körper in richtiger Wertschätzung seiner großen Härte schon als Schleifmittel auf den Markt gebracht und ging nun mit Energie daran, von einem deutschen Chemiker die analytische Untersuchung und die Verbesserung seiner Herstellungsmethode durchführen zu lassen.

Als bald darauf eine Analyse die annähernde Zusammensetzung der Kristalle erkennen ließ, versuchte Acheson an Stelle des Tones reinen Sand anzuwenden und erhielt nun in seinem nur 25 cm langen Ofen mit 100 bis 200 Amp. genug Kristalle, um das Publikum von dem Werte seiner Erfindung überzeugen zu können. Wenn der Ofen in Gang gesetzt wurde, waren die Elektroden so weit auseinander gezogen, daß die erhitzte Mischung sich an Stelle des Lichtbogens einschaltete. Um aber mechanische Vorrichtungen zum Bewegen der Elektroden zu vermeiden und durch etwaige Ungleichmäßigkeiten der Mischung nicht gestört zu werden, bettete der Erfinder bald einen Kohlestab als Erhitzungswiderstand in die Masse ein und gelangte schließlich, indem er diesen Stab durch einen Strang aus granulierter Kohle, den sogenannten „Kern", ersetzte, zu der auch in den gewaltigen modernen Ofeneinheiten beibehaltenen Form des Carborundofens.

Der Cowles Smelting and Refining Company war, wie nebenbei bemerkt sei, schon 1885 ein Patent auf einen Widerstandsofen erteilt worden, in welchem der Strom gleichmäßig durch die ganze Masse geht. Da Cowles die Leitfähigkeit derselben durch Zusatz von granulierter Kohle erhöhte, so war infolge einer jener unerforschlichen Entscheidungen

in Patentstreitigkeiten die Carborundum Co. eine Zeitlang gezwungen, von der Verwendung von granulierter Kohle als Kernmaterial abzusehen, und half sich mit technisch gleich gutem Erfolge dadurch, daß sie als Kern die etwas teureren Kohlestäbe von geeigneten Abmessungen in den Ofen einlegte.

Achesons Versuche fanden in einer kleinen Anlage zu Monongahela, Pennsylvanien, statt. Der Handofen von etwa 6 Kilowatt wurde allmählich zu einem solchen von etwa 55 Kilowatt vergrößert, indem ein Trog aus feuerfesten Backsteinen an seinen Enden mit Elektroden versehen wurde, zwischen denen der Kern lagerte. Der Ofen war zwischen den Elektroden etwa 1,5 m lang und 0,5 m breit und wurde sechs Stunden lang betrieben. Er lieferte in dieser Betriebsperiode etwa 25 kg kristallisiertes Carborundum. Nach den heute möglichen Wiederholungen derartiger Versuche zu urteilen, konnte das Produkt keineswegs den Anforderungen entsprechen, welche die Fabrikanten von Schleifscheiben u. dgl. an ihr Rohmaterial stellen; allerdings sind diese Ansprüche erst später mit der Verbesserung des Produktes selbst gesteigert worden, immerhin bildet es ein beredtes Zeugnis für die Kühnheit amerikanischen Unternehmungsgeistes, daß Acheson eine ganz neue Fabrikation auf dieses Produkt zu gründen wagte, noch ehe das Mischungsverhältnis der Rohstoffe vollständig festgelegt war. Im Jahre 1895 konnte „The Carborundum Company" in Niagara Falls in Betrieb gesetzt werden. Erst nachdem der Prozeß durch die Analysen Mühlhäusers auf eine chemisch rationelle Grundlage gestellt war, konnte die Fabrikation einen großen Aufschwung nehmen, zumal die junge Gesellschaft auch die Anfertigung von Schleifscheiben und anderen fertigen Schleifwaren selbst in die Hand nahm; damit wurde sie unabhängig von alt eingewurzelten Vorurteilen der nach ihren überkommenen Rezepten arbeitenden Fabriken von Schmirgelwaren.

Die weitere Geschichte des Carborundums fällt im wesentlichen zusammen mit derjenigen der genannten Gesellschaft, deren grundlegende Patente erst in den Jahren 1906 bis 1908 abgelaufen sind, und die daher bis dahin auf die Gründung anderer Werke von maßgebendem Einfluß gewesen ist. Sie überragt die wenigen anderen Werke durch den Umfang ihrer Produktion und hat andererseits auch in technischer Beziehung die Führung in der Hand behalten. In Deutschland wurde nach längerem Streit die Nichtigkeit der Patente zwei Jahre vor ihrem normalen Ablauf ausgesprochen, weil die amerikanische Gesellschaft sich weigerte, einem hiesigen Verbraucher ihr Erzeugnis zu liefern. Von der Österreichischen Länderbank erhielt Acheson 78000 Pfd. St. für die Lizenz der Ausübung seines Verfahrens in Österreich, Rußland, Frankreich, Belgien und Holland.

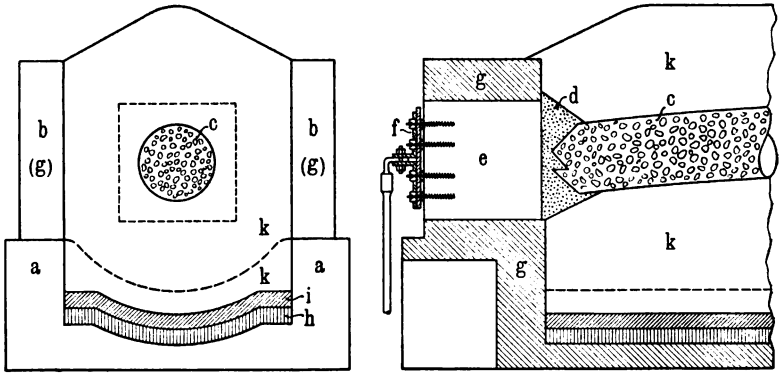
Betrachten wir nun, von dem Carborundumofen, der Seele des Ganzen, ausgehend, die stofflichen und energetischen Umsetzungen, die in ihm stattfinden, und den weiteren Gang der Fabrikation.

Der Bau des Ofens (s. hierzu Fig. 55).

Bei den erwähnten Versuchsöfen machte man die Erfahrung, daß sich die Ökonomie des Verfahrens durch Vergrößerung der Ofeneinheiten heben ließ, und im Bunde mit den Fortschritten der Elektrotechnik baute man Öfen von immer fortschreitender Leistungsfähigkeit. Zu Monongahela arbeitete die Gesellschaft längere Zeit mit Öfen von 100 KW, ein gleich großer stand fünf Monate lang in Barmen in Betrieb und erzeugte 14000 kg Kristalle; in der Schweiz waren später solche von 150 KW in Tätigkeit, in Dresden wurde ein 300 KW-Ofen versucht, und die Versuchsarbeiten für die Rheinfeldener Fabrikation wurden mit einem Ofen von 500 KW Leistung durchgeführt. Mit der Einrichtung des Werkes in Niagara Falls ging die Carborundum Co. zu Öfen von 746 KW Nutzleistung = 1000 engl. PS über, und diese Öfen arbeiteten längere Zeit als feste Grundlage des dortigen Betriebes, bis später 2000 und selbst 3000 PS auf einen einzigen Ofen verwendet wurden. Mit den letztgenannten Typen scheint jedoch in wirtschaftlicher Beziehung das Optimum bereits überschritten zu sein.

Fig. 55.

Carborundum-Ofen fertig zum Einschalten



Fundament. Immer bildet ein Backsteintrog, *a* in Fig. 55, die Grundlage. An seinen Schmalseiten erheben sich festgemauerte Köpfe *g*, in welchen die Elektroden *e* befestigt sind, und das Ganze steht entweder auf einem über die Hüttensohle emporragenden Fundament aus Backsteinen, Beton, Granit u. dgl., oder ist zur Hälfte, wie bei den größten Öfen, in den Boden versenkt. Besondere Sorgfalt ist auf die Unterbettung des Ofens zu verwenden: Bei ungleichmäßiger Mischung kann sich leicht Silicium bilden, welches in den kälteren Teilen nach unten fließt und hier mit unheimlicher Geschwindigkeit alle Steinmaterialien „durchfrißt". (Die hier sich abspielende Reaktion wird in anderen Öfen zur Darstellung von Silicium benutzt.) Man schützt sich

hiergegen am besten dadurch, daß man eine ausreichend dicke Schicht von unveränderter Mischung *k* in das Fundament bringt und sie häufig erneuert. Unter ihr befindet sich zweckmäßig eine Schicht von Quarzkörnern *i*, welche leicht zu einer mürben, brüchigen Masse zusammensintern, wenn sie in eine zu heiße Zone geraten, darunter eine Lage Sägemehl oder Holzwolle *h*; durch eine derartige Anordnung werden sowohl die elektrische Isolation gegen den Boden als auch die Porosität hinreichend gewährleistet. Je größer die Ofeneinheit und damit die zu verarbeitende Stoffmenge ist, um so sorgfältiger ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die entstehenden Gase aus der Mischung und aus den einzelnen Teilen des Ofens ungehindert abziehen können. Wo hierfür nicht reichlich gesorgt war, ist es bei 2000 pferdigen Öfen vorgekommen, daß große Gasmengen sich ihren Weg unter dem Boden gesucht, sich an weit entfernten Orten angesammelt und dann mit explosionsartigem Ausbruch arge Zerstörungen angerichtet haben. Beginnt der ganze Ofenaufbau erst auf einem genügend über den Boden hervorragenden Fundamente, so ist es leicht, dieses selbst aus lose zusammengefügten Steinen oder aus einer mit Sägemehl vermischten Masse herzustellen, die sich schon bei der ersten Benutzung porös brennt. Auch die Mischung erhält, wie wir unten sehen werden, aus diesem Grunde einen Zusatz von Sägemehl oder ähnlichen Stoffen.

Die Außenwände könnten theoretisch aus Holz hergestellt werden, denn da der höchsten Temperatur, die in der Mittelachse des Zylinders entsteht, kein feuerfester Stein standzuhalten vermöchte, so bildet das eigentliche Baumaterial des Ofens auch hier, einem von Borchers häufig betonten Prinzip gemäß, das Reaktionsgut selbst. Die feuerfesten Steine, welche die Längswand des Ofens bilden, sollen also sowohl der Mischung eine feste Lage geben, als auch den Gasen den Austritt aus der Mischung ermöglichen. Sie werden daher bei jedem Aufbau des Ofens trocken aufeinander gelegt. Die neuen Öfen in Niagara Falls vermindern den Aufenthalt, der durch das diskontinuierliche Arbeiten der Öfen verursacht wird, dadurch, daß größere Teile der Ofenwand zu festen Stücken verbunden und durch Laufkrane, die frei durch die ganze Ofenhalle bewegt werden können, ab- und zugebracht werden. Auch sind in diesen die Ofenköpfe durch starke eiserne Armaturen fest verbunden.

Die Energiezuführung (Kern, Elektroden, Kabel). Da der Widerstand des Kohlekerns mit steigender Temperatur abnimmt, so hatte man bei den ersten Öfen, als die elektrische Einrichtung noch weniger vollkommen und die Stromstärke verhältnismäßig gering war, die Elektroden beweglich eingerichtet, auch wohl veränderliche Vorschaltwiderstände vor dem Ofen aufgestellt, um gleich anfangs schon der normalen Belastung so nahe wie möglich zu kommen, d. h. auf das Anwärmen des Widerstandes nicht zu lange warten zu müssen und andererseits die Belastung nicht zu hoch steigen zu lassen, nachdem der Widerstand des Kerns stark abgenommen hat. Ein derartiges Verfahren führte

jedoch schon bei den 75 pferdigen Öfen zu erheblichen Störungen, weil die seitlich neben den Elektroden herausschießenden Gasflammen die Arbeit erschwerten, Materialverluste herbeiführten und durch die Bewegung das Mauerwerk gelockert wurde. Heute liegen die Elektroden mit ihrer Armatur nach Möglichkeit unverrückbar fest und gasdicht mit dem Mauerkopf verbunden, während Strom oder Spannung vom Maschinenraume aus durch besondere Vorrichtungen geregelt werden. Nach dem Ofeninnern zu werden sie durch genügend dicke Schichten feinen Kokspulvers (Kontaktpulver) gegen zu schnelle Abnutzung geschützt und gleichzeitig mit der Kernmasse durch Feststampfen verbunden. Auch die Korngröße des Kerns richtet sich nach der maximalen Belastung des Ofens. In den Öfen von 100 KW betrug sie 4 bis 6 mm, während sie in den größten Typen auf 20 und mehr Millimeter gewachsen ist. Um diesen Kern herum legt sich — bei idealer Anordnung in Form eines Hohlzylinders — in Wirklichkeit drückt sich das körnige Material zu ellipsoidischem Querschnitte zusammen — die zur Reaktion zu bringende Masse in solcher Dicke, daß die äußeren Teile nicht mehr an der Reaktion teilnehmen.

Für kleinere Öfen können bei der Leistungsfähigkeit unserer Elektrodenfabriken heute massive Kohleblöcke bis zu 40 × 40 cm Querschnitt aus einem Stücke benutzt werden, die bis zu 4 Amp./qcm aufnehmen [1]). Bei großen Öfen ist dies nicht mehr möglich, hier werden mehrere Kohlen durch zwischengelegte Kupferplatten und außen angebrachte Spannvorrichtungen zu einem großen Blocke vereinigt, jedoch braucht man nicht mehr, wie Fitz-Gerald noch 1902 beschrieb, auf Kohlestäbe von 10 × 10 cm Querschnitt herunterzugehen, sondern kann die für große Lichtbogenöfen hergestellten Querschnitte hier verwenden. Auch hat man fertige Kopffassungen für derartige zusammengesetzte Elektroden, in welchen jedes schadhafte Stück ohne großen Zeitverlust ausgewechselt werden kann. Dies ist jedoch nicht oft nötig, da die Elektroden bei vorschriftsmäßiger Behandlung über ein Jahr lang halten. Die Fugen zwischen den Elektrodenbestandteilen und den Kopfmauern werden mit einer Mischung aus Teer, Graphit und Koks gedichtet, und die der Berührung mit Luft ausgesetzten Teile der Kohle können außerdem durch einen Überzug aus amorphem Carborund und Wasserglas geschützt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die den Elektroden benachbarten Mauersteine aus einer hoch feuerfesten Masse herzustellen, welche sehr reichlich amorphes Carborundum enthält. Elektroden und Mauerwerk verbacken dann im Feuer zu einer gasundurchlässigen und mechanisch widerstandsfähigen Wand.

Die Zuleitung des Stromes zu den Kohlen geschieht entweder dadurch, daß die Enden der erwähnten Kupferbleche zusammengebogen

[1]) Neuerdings werden zylindrische Elektroden von 60 cm Durchmesser und über 3 m Länge für Lichtbogenöfen hergestellt.

und durch Bolzen verbunden werden, auf welche sich die Kabelschuhe aufschrauben lassen, oder durch im Mittel 15 cm tief in die Kohlen hineingeschraubte Bolzen, mit welchen eine feststehende Kopfarmatur aus Winkelblechen verbunden wird. Jede der beiden Befestigungsarten hat ihre Vor- und Nachteile, und beide erfordern eine gewissenhafte Beaufsichtigung, damit fortgesetzt ein guter Kontakt erhalten bleibt. Schwere Kupferschienen führen den Strom oberhalb der Öfen durch die ganze Halle; über jeder Elektrode zweigen biegsame Kabel nach unten ab, die sich leicht mit der Armatur verbinden und auch bei heißen Öfen bequem ablösen lassen müssen. In manchen Anlagen hat man auch einen oder beide Pole unterirdisch zugeführt, die Abzweigungen für jeden Ofen sind dann kürzer, der Raum über den Öfen bleibt für mechanische Vorrichtungen besser verfügbar, und die Häufigkeit der unfreiwilligen Berührung spannungführender Teile und der Kurzzschlüsse wird verringert. Die Benutzung von Aluminium im Ofenraume, die bei der augenblicklichen Preislage der Metalle stark in Frage käme, würde sich hier nicht empfehlen, da dieses Metall unter der in geringer Menge, aber dauernd entwickelten schwefligen Säure zu sehr leiden würde.

Die bestgeeignete Form und die bei einer gegebenen Energiequelle vorteilhafteste Größe des Ofens mußten empirisch ermittelt werden, da über die günstigste Temperatur zunächst nichts bekannt und die Methoden zu ihrer Messung noch nicht in die allgemeine technische Praxis übergegangen, auch die spezifischen Wärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe in dem in Frage kommenden Temperaturgebiete nur sehr ungenau ermittelt waren. Die Empirie hat auch in diesem Falle den Vorzug, daß ihre Ergebnisse gleich als sichere Unterlagen benutzt werden können, während durch Rechnung gefundene Ofendimensionen doch immer noch der Bestätigung durch den Versuch bedürfen. Hat man aber für einen bestimmten Fall das wirtschaftlichste Modell eines Ofens ermittelt, so gibt folgende Betrachtung einen guten Anhalt, wenn es sich darum handelt, zu einer anderen Ofeneinheit überzugehen, und man hat nicht von neuem nötig, langwierige Versuche anzustellen.

Im Gegensatz zu Fitz-Gerald, der diese Berechnung unter Einführung von Hilfsfunktionen anstellt, deren physikalische Bedeutung sich nicht ohne weiteres, sondern erst nach einiger Umformung erkennen läßt, gestaltet sich die Rechnung sehr durchsichtig, wenn man von den beiden folgenden Bedingungen ausgeht. Es soll für einen Ofen, der mit der Spannung E und dem Strom I (im Beharrungszustande) betrieben werden soll, der Radius R und die Länge L des Kerns gesucht werden, wenn ein Ofen (der ebenfalls im Beharrungszustande) die Energie $e.i$ Watt aufgenommen hat, und dessen entsprechende Dimensionen am Kern r und l sind, wobei die kleinen Buchstaben denselben Sinn haben wie die großen; die erste Bedingung ist dann die, daß, da die Bildungstemperatur des Siliciumcarbids immer die gleiche bleibt, die Energiedichte auf dem Umfang des Kernzylinders, d. h. die Belastung

in Watt pro Quadratcentimeter, dieselbe bleibt; zweitens ist der spezifische Widerstand des Kernes in den beiden Öfen annähernd derselbe, falls die Korngröße nicht wesentlich verändert wird. (Für den speziellen Fall, wie er in der Praxis der häufigere ist, daß der zweite Ofen auch innerhalb der gleichen Spannungsgrenzen arbeiten soll wie der erste, kann anstatt des spezifischen Widerstandes der ganze Widerstand konstant gesetzt und damit die Rechnung noch vereinfacht werden.) Die beiden Bedingungsgleichungen mit den Unbekannten R und L sind also:

$$\frac{E.J}{2\pi R.L} = \frac{e.i}{2\pi r.l} \quad \ldots\ldots\ldots 3)$$

und

$$\frac{R^2\pi}{L}\cdot\frac{E}{J} = \frac{r^2\pi}{e}\cdot\frac{e}{i} \quad \ldots\ldots\ldots 4)$$

Aus ihnen ergibt sich:

$$R = r\sqrt[3]{\frac{J^2}{i^2}} \quad \ldots\ldots\ldots 5)$$

$$L = l\frac{E}{e}\sqrt[3]{\frac{J}{i}} \quad \ldots\ldots\ldots 6)$$

bzw. bei unveränderlichen Grenzen der Betriebsspannung:

$$L_e = l\sqrt[3]{\frac{J}{i}} \quad \ldots\ldots\ldots 7)$$

Diese Gleichungen bilden ein erstes Hilfsmittel zur Berechnung neuer Öfen; die genauere Begrenzung der Abmessungen ergibt sich später aus den Besonderheiten des betreffenden Betriebes.

Die chemischen Reaktionen und der Stoffhaushalt des Ofens.

In Gleichung 4) auf S. 159 haben wir die Bruttoformel der Reaktion kennen gelernt, nach welcher sich Carborundum bildet. Da aber zwischen der hierfür nötigen Temperatur, die im Innern des Ofens herrscht, und derjenigen der Außenwand alle Zwischentemperaturen im Ofen vorkommen, so stellen sich auch die diesen etwa entsprechenden Gleichgewichte der reagierenden Stoffe mehr oder weniger vollständig ein, d. h. wir finden im Ofen eine Anzahl Zwischenprodukte, und da die Rohstoffe nicht im Zustande chemischer Reinheit angewandt werden können, auch Nebenprodukte, die im technischen Betriebe zu berücksichtigen sind. Der Gleichung 4)

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO$$

gemäß entstehen aus 60 g Quarz und 36 g Koks 40 g Carborundum und 56 g oder 44,8 Liter Kohlenoxyd. Neben jedem Kilogramm Carborundum entstehen also 1,4 kg Gas, das bei 20° rund 1,2 cbm Raum einnimmt. Ein Ofen, der in 24 Stunden zwei Tonnen Ausbeute liefert, würde, allein auf das kristallisierte Siliciumcarbid bezogen, stündlich rund 100 cbm

oder in jeder Sekunde 28 Liter Gas abgeben. Die Entwickelung dieses Gases beginnt mitten im Ofen und schreitet mit zunehmender Temperatur nach außen fort; das Gas muß also anfangs die volle Dicke der Mischung durchdringen, um ins Freie zu gelangen, und wird in diesem Bestreben durch einen der hohen Temperatur der Entstehungszone entsprechenden Druck unterstützt. Wenn nicht ein gleichmäßiger Abzug vorgesehen ist, können schwache Stellen der Mauerung diesem Drucke nachgeben, so daß plötzlich eine ganze Ofenwand samt Mischung vom Kern aus abgedrückt und damit eine der unangenehmsten Betriebsstörungen verursacht wird. Um dem entgegen zu wirken, mischt man, wie auf S. 163 erwähnt, der Beschickung von vornherein einige Prozente von Sägemehl oder anderem Material bei, das schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verkokt und durch seine Schwindung Hohlräume schafft, durch welche das Gas entweichen kann.

In einer deutschen Patentschrift Achesons ist angegeben, daß das Sägemehl den Zweck haben soll, den elektrischen Widerstand der Mischung zu erhöhen und die Stromleitung dadurch ausschließlich auf den Kern zu beschränken. Die bei der Verkokung zurückbleibende Holzkohle ist als reagierender Kohlenstoff bei der Zusammenstellung der Mischung in Rechnung zu ziehen. In den ersten Stunden nach Einschalten eines Ofens entwickeln sich aus diesem Sägemehl übelriechende, sogenannte empyreumatische Dämpfe. Sie prägen der ganzen Fabrik ihren charakteristischen Geruch auf und haben in einem Falle schon von Aufsichts wegen zu einer Abänderung des Betriebes geführt.

Mancherlei Anzeichen berechtigen zu dem Schlusse, daß die Hauptreaktion selbst, deren Gesamtverlauf durch die interessanten Gasanalysen Mühlhäusers unzweifelhaft festgestellt ist, sich aus einfacheren Reaktionen zusammensetzt. Eine systematische Untersuchung dieser Frage steht jedoch noch aus. Durch Veränderung des C-Gehaltes der Mischung kann man anstatt des Carbids das elementare Silicium erhalten, es ist jedoch niemals frei von Kohlenstoff, auch waren schon lange vor der Erfindung Achesons Körper bekannt, welche neben Silicium und Kohlenstoff noch Sauerstoff enthielten. So war beim Erhitzen von Silicium im Kohlensäurestrome neben Kieselsäure ein derartiger Körper gefunden worden, der etwa nach folgendem Schema entstanden sein konnte:

$$3\,Si + 2\,CO_2 = SiO_2 + 2\,CSiO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

In ähnlicher Weise gelangt man angeblich zu Verbindungen wie $SiCO_3$, Si_2C_2O, $Si_2C_3O_2$ usw. Der elektrische Ofen wiederum lieferte den neuen Körper SiO, Siliciummonoxyd, als ein rotes Pulver, das sich als Farbe, Polier- und Reduktionsmittel verwenden läßt, sowie in Form geschmolzener glänzender Überzüge auf Kohlekörpern. Auf die primäre Entstehung von Silicium oder niederen Oxydationsprodukten desselben deutet ferner das Auftreten von flockiger Kieselsäure und von faserigen Silikaten von asbestähnlicher Form. Diese Summe von Erscheinungen

führt uns zu folgender Theorie der Reaktion an sich, sowie der damit verknüpften Vorgänge außerhalb der Bildungszone von SiC: bei normaler schneller Erhitzung der Mischung entsteht zunächst Silicium nach:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO \quad \ldots\ldots\ldots \quad 9)$$

Der Siliciumdampf (— der Temperaturbereich des flüssigen Zustandes des Siliciums ist nur sehr klein —) verbindet sich mit dem dritten Atom Kohlenstoff. Daneben aber verlaufen noch weitere Reaktionen, die je nach Temperatur und Druckbedingungen und zufälligen Ungleichmäßigkeiten in der Mischung, Reduktion und Oxydation bewirken. So kann beim Blasen des Ofens (s. weiter unten S. 178) Kieselsäure in die heiße Zone stürzen und eine Reaktion zwischen dieser und Siliciumcarbid stattfinden, die auch zur Darstellung von Silicium verwendet wird:

$$SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO \quad \ldots\ldots\ldots \quad 10)$$

oder

$$SiO_2 + SiC = SiO + Si + CO \quad \ldots\ldots \quad 11)$$

Wenn dieses Silicium keine Gelegenheit zur Verbindung mit Kohle findet, so bricht es entweder unter hohem Druck aus dem Ofen aus und verbrennt an der Luft mit hellgelber Flamme, oder es findet sich beim Abbau des Ofens in Form von metallischen Klumpen oder Kugeln. Stellenweise kann der Quarz vielleicht direkt zu Monoxyd reduziert werden:

$$SiO_2 + C = SiO + CO \quad \ldots\ldots\ldots \quad 12)$$

(seltener nach:

$$2SiO_2 + C = 2SiO + CO_2) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 13)$$

Sehr häufig deutet jedoch die Art des Auftretens der Kieselsäure auf eine teilweise Oxydation primär gebildeten Siliciums durch die Oxyde des Kohlenstoffs oder durch Luft:

$$Si + CO_2 \rightleftarrows SiO + CO \rightleftarrows SiO_2 + C \quad \ldots\ldots \quad 14)$$

$$Si + CO = SiO + C \quad \ldots\ldots\ldots \quad 15)$$

$$n\,SiO_2 + (3n - 1)\,C = Si_nC_nO + (2n - 1)\,CO \quad \ldots \quad 16)$$

Insbesondere die der letzten Gleichung folgende Reaktion scheint die Entstehung von Carborundum regelmäßig zu begleiten und bei gewissen Temperaturen unter Übergehung der Siliciumbildung zuerst zu einem „oxydierten Carborundum", dann zu letzterem selbst zu führen:

$$Si_2C_2O + C = 2SiC + CO \quad \ldots\ldots\ldots \quad 17)$$

Obgleich mehrere derartige Körper beschrieben worden sind, ist eine sicher charakterisierte Verbindung noch nicht dargestellt worden. Je höher die Temperatur, um so weniger Sauerstoff scheinen die Körper zu enthalten, und je größer die Zahl n, um so mehr nähert sich die Gleichung derjenigen, welche die Entstehung des reinen Siliciumcarbids beschreibt. Auch eine Rückbildung des erwähnten Körpers, entsprechend der Gleichung

$$SiO_2 + nSiC = (SiC)_nO + SiO \quad \ldots\ldots\ldots \quad 18)$$

ist in geeigneten Gemischen nicht unwahrscheinlich. Acheson hat derartige sauerstoffhaltige Siliciumcarbide beschrieben und ihre Darstellung unter dem Namen Siloxicon patentieren lassen. Dabei gibt er an, daß die Temperatur einige hundert Grad niedriger als die Bildungstemperatur des Carborundums liege; obgleich die zahlenmäßigen Temperaturangaben damals alle übers Ziel hinausschossen, hat sich diese Beobachtung in der Folge bestätigt. Sowohl bei der direkten Vereinigung von primär gebildetem Silicium mit Kohle als auch bei der weiteren Reduktion der „Carbosiliciumoxyde" bildet sich zunächst die amorphe Form des Siliciumcarbids, deren schon oben gedacht wurde. Bei weiterer Steigerung und genügend langer Einwirkung der Temperatur geht es in die kristallisierte Form über. Nach unserer heutigen Kenntnis des Reaktionsverlaufes ist nicht einzusehen, warum, wie vor einigen Jahren versucht wurde, die Lehre von den gekoppelten Reaktionen zu seiner Erklärung herangezogen werden sollte.

Bis jetzt haben wir nur die Umsetzungen der reinen Stoffe betrachtet. Die Rohmaterialien enthalten aber Verunreinigungen, welche ebenfalls dem Einfluß der hohen Wärmegrade unterworfen sind. Der Quarz oder Sand enthält in der Regel Eisen und Aluminium und in geringeren Mengen Calcium und Magnesium. Stärker noch sind dieselben Metalle im Koks vertreten, in welchem sich daneben noch Spuren von Alkalien und außer der Kieselsäure auch die Metalloide Phosphor, Schwefel und Chlor in wechselnden Mengen vorfinden. Diese letzteren werden in der heißen, reduzierenden Atmosphäre des Ofens entweder verflüchtigt oder doch bis in die kälteren Schichten der Beschickung getrieben und scheinen keinen erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion auszuüben. Anders die metallischen Beimengungen; vornehmlich Eisen und Aluminium sind im Carborundumofen recht ungern gesehen, weil sie sowohl die Menge als auch die Beschaffenheit der Ausbeute zu beeinträchtigen vermögen; der Zerfall des Siliciumcarbids in Silicium und Graphit wird durch die Gegenwart dieser und anderer Körper, wie z. B. auch Bor, erheblich beschleunigt, überhaupt bewirken dieselben nach den Untersuchungen von Borchers und später von Weckbecker eine leichtere Umwandlung amorphen Kohlenstoffs in Graphit, bei der eine intermediäre Bildung von Carbiden der betreffenden Zusätze stattfindet. Die Wirkung tritt schon bei niedrigeren Temperaturen ein als die Zersetzung des Carborundums ohne Gegenwart von Fremdkörpern. (Man kann daraus schließen, daß diese Wirkung eine katalytische ist und die sonst nur bei höherer Temperatur mit ausreichender Geschwindigkeit verlaufende Reaktion beschleunigt.) Bei einem zu hohen Eisengehalt der Mischung sind die Kristalle mit einer graphitischen Haut überzogen und weisen auch zuweilen im Innern einen Eisengehalt auf, der ihre Härte und Brennfähigkeit herabsetzen kann. Die Flüchtigkeit der wasserfreien Chloride von Eisen und Aluminium gibt uns nun ein Mittel, diese Metalle aus dem Bereich der Reaktion zu entfernen. Es

besteht in dem Zusatz einer den Verunreinigungen entsprechenden Menge Kochsalz, welches nach Art einer chlorierenden Röstung einwirkt und einen großen Teil der Metalle verflüchtigt und in die kälteren Zonen, wesentlich in die Zone des amorphen Produktes, treibt. Hierbei bilden sich Natriumsilikat und die Chloride der betreffenden Metalle. Wenn im weiteren Verlaufe des Betriebes auch das Silikat reduziert wird, können Natriumdämpfe diese Chloride wieder zersetzen und Oxyde an ihrer Stelle zurücklassen, die sich oft im amorphen Carborundum anreichern. Calcium und Magnesium kommen schon an sich in geringerer Menge vor, können also weniger Schaden anrichten, ersteres Metall kann sogar durch Bildung seines Carbids sich nützlich an der Kristallisation beteiligen. Nach Moissan löst sich nämlich das Carbid des Siliciums in demjenigen des Calciums in geringem Maße auf, und durch diese Erscheinung kann bei geeigneten Mengenverhältnissen das Wachsen der Kristalle verstärkt werden.

In den weiter nach außen liegenden Zonen des Ofens lassen sich diese Fremdkörper je nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit der Reihe nach auffinden. Das Kochsalz selbst, das man anfänglich für einen das Schmelzen und Kristallisieren des Carbids erleichternden Zusatz hielt, gehört ebenfalls zu ihnen, und man muß einen Überschuß vermeiden. Mit fortschreitender Anwärmung der ganzen Beschickung rückt es immer mehr nach außen, gegen Ende einer Betriebsperiode färbt es die blaue Kohlenoxydflamme stark gelb und setzt sich als weißer Beschlag auf den Mauersteinen ab. Von falschen Voraussetzungen über seine Wirkung ausgehend, hatte man anfangs viel zu große Mengen Salz zugesetzt. Der Überschuß desselben quoll deshalb aus dem Ofen als brauner Ausfluß hervor, dessen nach allen Regeln ausgeführte Analyse erst ergeben mußte, daß hier aus Unkenntnis der chemischen Grundlagen des Vorganges eine beispiellose Verschwendung getrieben worden war! 1 bis 2 Proz. Kochsalz erfüllen den beabsichtigten Zweck heute zur Genüge, und der „wasserlösliche braune Ausfluß“ ist jetzt eine im Betriebe unbekannte Erscheinung. Geringe Anteile des Salzes bewirken außerhalb der amorphen Zone das Zusammenbacken einer nicht mehr an der Reaktion beteiligten Schicht der Mischung; hierdurch wird der Ofen gasdicht gegen die im Innern wogenden Siliciumdämpfe, während das Kohlenoxyd noch frei austreten kann. Eine Nebenreaktion, die der Aufmerksamkeit Mühlhäusers entgangen zu sein scheint, ist die Verbindung des Stickstoffs, der aus dem Koks oder aus der eingeschlossenen Luft herrührt, mit den Elementen des Carborundums. Siliciumnitride sind schon länger bekannt, und das Bestehen von Kohlenstoffnitrid im Koks ist sehr wahrscheinlich; Carbazosilicium bildet sich stets, wenn Silicium bei Weißglut mit Kohle und Stickstoff oder mit Cyangas in Berührung kommt. Es ist als grünblaues Pulver von der Formel Si_2C_2N beschrieben worden, und da im Carborundum und ähnlichen Produkten mehrfach Stickstoff beobachtet ist, so läßt

sich annehmen, daß sie die obigen Körper beigemengt oder gelöst enthalten. Der Schwefel endlich, der aus der Reduktionszone verdampft, bindet sich, soweit er sich nicht im Hauptprodukt oder im Abgase findet, an ebenfalls verflüchtigte Metalle; CaS, sowie das seltenere und wenig beständige Al_2S_3 finden sich in der äußersten Kruste des amorphen Carborundums; wenn man den Ofen erst nach vollständigem Erkalten öffnet, so macht sich an feuchter Luft sogleich der davon herrührende Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar. Beim Aufbrechen des noch heißen Ofens jedoch, das die Regel bildet, entsteht ein intensiver Geruch nach SO_2.

Zusammenfassend erkennen wir, daß aus einer Dampfphase von im einzelnen noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung, in welcher eine beträchtliche Spannung von Siliciumdampf und eine sehr viel geringere von Kohlenstoffdampf herrscht, sich Carborundum niederschlägt, und daß, diesen Verhältnissen entsprechend, die erste Reaktion immer auf der Oberfläche der Kohleteilchen stattfindet und diese später durchdringt. Ein Schmelzen findet nicht statt[1]). Das neu gebildete, in der Hitze gummiartig weiche Carborundum beteiligt sich an der Stromleitung, die dadurch mit fortschreitender Reaktion weiter nach außen verlegt wird, d. h. einen größeren Querschnitt findet. Gleichzeitig wird dadurch vermieden, daß am Kern selbst eine zu hohe Konzentration der Energie auftritt, welche zur Zersetzung des Carbids führen würde. Eine geringe Überlastung des Kernes hat sich im Betriebe als vorteilhaft erwiesen, so daß immer eine dünne Schicht von Graphit den Kern bedecken darf. Von der ganzen, den Ofen ausfüllenden Mischung nimmt etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ an der Umsetzung teil.

Die thermischen Verhältnisse des Ofens.

Einige neuere Arbeiten dürften in der Folgezeit für die weitere Aufklärung des Prozesses von grundlegender Bedeutung sein.

Die Temperaturangaben der ersten Veröffentlichungen über unseren Gegenstand, die offenbar nur nach Schätzung oder nach dem Augenmaß gewonnen sind, erreichen meist eine „selbst für die Fahrenheitskala

[1]) Ein wirkliches Verdampfen von Kohle ist noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden, denn in allen bisherigen Fällen, in denen verdampfende Kohle beschrieben ist, hat man möglicherweise eine feine Zerstäubung vor sich gehabt, ebenso wie auch elektrolytisch keine Lösung, sondern z. B. in Schwefelsäure eine Überführung der Kohle in kolloidalem Zustande erfolgt. In analoger Weise könnte auch bei hohen Temperaturen nur eine entsprechende Lockerung der Teilchen eintreten. Damit wäre zugleich ein gewisser Widerspruch zwischen den neueren Messungen, nach denen sich Carborund oberhalb 2200° zersetzt, also nur noch Graphit und Siliciumdampf beständig sind, und den Versuchen von Moissan beseitigt, der eine Bildung von SiC aus den Elementen im lichten Raume eines Kohlerohres beschreibt. Immerhin ist auch unterhalb 2200° ein geringer Dampfdruck der Kohle vorhanden.

unglaubliche Höhe". Oft ist die Skala nicht einmal angegeben. Exakte Messungen von Tucker und Lampen gewähren uns jetzt einen genaueren Einblick in die Temperaturverhältnisse des Ofens. Diese Forscher bauten ein einseitig geschlossenes Graphitrohr radial bis zum Kern in einen Versuchsofen mit 8 kg Mischung ein und brachten einen verschiebbaren Pfropfen darin an, den sie durch ein optisches Pyrometer nach Wanner anvisieren konnten; mit dieser Anordnung waren sie imstande, das ganze Temperaturgefälle vom Kern bis zur Außenwand zu durchlaufen, und erhielten folgende Fixpunkte: Bei 1615° C zeigen reine Rohmaterialien, im richtigen Verhältnis gemischt, die ersten Anzeichen einer Reaktion, während bei 1600° noch kein Carbid mit Sicherheit nachweisbar ist. Zwischen 1900 und 2000° (bei anderen Versuchen fassen sie die Grenze enger, zwischen 1920 und 1980°) findet der Übergang des amorphen in das kristallisierte Carborundum statt; zwischen 2200 und 2240° zersetzt es sich in Silicium und Graphit. Man erkennt in diesen Messungen die Schwierigkeit, eine scharfe Kristallisationstemperatur festzustellen, und kann auch hieraus den Schluß ziehen, daß das Kristallisieren des amorphen Carbids ein Vorgang ist, der einige Zeit in Anspruch nimmt. In einem gewissen Widerspruch hierzu stehen die Messungen von R. S. Hutton und seinen Schülern, nach denen schon bei 1460° eine Reduktion des Quarzes beginnt, so daß schon auf dieser Stufe Kohlenoxydgas aufgefangen werden konnte. Wenn in diesen Versuchen ebenso reine Ausgangsmaterialien benutzt worden sind, wie in den oben erwähnten, so läßt sich die Verschiedenheit der Ergebnisse vielleicht dadurch erklären, daß bei den Laboratoriumsversuchen Huttons, die auf der Messung von Drucken bei gegebenen Temperaturen beruhen, bei den einzelnen Temperaturen genügend lange gewartet wurde, hier also annähernd Gleichgewichte erreicht waren, während Tucker und Lampen den Verhältnissen des technischen Betriebes möglichst nahe kamen, in welchen die Erhitzung schneller fortschreitet, als die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes. Bestärkt wird man in dieser Vermutung dadurch, daß nach den Versuchen von Hutton der Reduktionspunkt durch Zusatz von Metallen noch weiter herabgedrückt wird, bei Zusatz von Eisen auf etwa 1200°, von Mangan auf 1100°. Es wäre also nicht ausgeschlossen, daß eine Reduktion von Kieselsäure, wie sie mit der sehr empfindlichen Vakuummethode beobachtet wurde, auch bei Verwendung reiner Materialien schon bei tieferen Temperaturen stattfindet, jedoch mit äußerst geringer Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, und daß letztere durch Zusatz von Metallen katalytisch erhöht wird. Ebenso wird ja die Zersetzung des Siliciumcarbids durch Metalle katalytisch beschleunigt.

Die Bildungswärme des Siliciumcarbids ließ sich bis jetzt weder bei der Bildung aus den Elementen, noch bei dem technisch verwerteten Vorgange messen, doch hat W. G. Mixter die Verbrennungswärme dieses Körpers und seiner Bestandteile mit Hilfe von Natriumsuperoxyd

gemessen und berechnet, daß bei der Vereinigung von Silicium und Kohle die geringe Wärmemenge von 2000 cal. pro Grammolekül frei wird. Addiert man hierzu die Bildungswärme von 2 Mol. Kohlenoxyd und subtrahiert diejenige der Kieselsäure, so kommt man, unter allem Vorbehalten, auf einen Verbrauch an Wärmeeinheiten pro Kilogramm Carborundum von 3260 Cal. Dies entspricht etwa 45,6 Proz. der zugeführten elektrischen Energie, wenn man einen guten Ofen in Betracht zieht, der 8,5 KW-Stunden pro Kilogramm seines Erzeugnisses benötigt (1 KW-Stunde = 860 Cal.). Da nach einer Schätzung von J.W. Richards etwa 25 Proz. der Energie durch Strahlung verloren gehen, so blieben noch 100 — 45,6 — 25 = 29,4 Proz., welche zur Erwärmung des Kernes, der die höchste Temperatur erhält, der Mischung und der Ofenwände dienen und außerdem den uns gänzlich unbekannten Betrag für die Kristallisationswärme des Carborundums enthalten [1]).

Einrichtung der Fabrik und Betrieb der Öfen.

Das technische Verfahren gliedert sich in folgende Arbeiten: Vorbereitung der Rohstoffe, Mischen, Transportieren der Mischung, Aufbau, Betrieb und Abbau der Öfen. Nach ihnen richtet sich auch die räumliche Einteilung. Wie bereits erwähnt, nimmt man so reine Ausgangsmaterialien, wie es der Preis des Erzeugnisses irgend vertragen kann. Als kohlenstoffhaltiges Material dienen Anthrazit von hoher Reinheit, Rückstände der Petroleumdestillation, der sogenannte Petroleumkoks, sowie bester Hüttenkoks, wie er zu Gießereizwecken verwendet wird. Er enthält im Durchschnitt 10 Proz. Asche, deren großer Gehalt an Kieselsäure dem Ofen nicht schadet. Meist aber enthält der aus pyritischen Steinkohlen gewonnene Koks auch reichliche Mengen (bis 4 Proz. und mehr) Eisenoxyd und Tonerde, Phosphate, Sulfate usw. Zu reichliche Mengen Schwefel belästigen die Arbeiter beim Abbau des Ofens in unangenehmer Weise. Die Asche eines früher von Acheson verwendeten pennsylvanischen Koks enthielt 57 Proz. Kieselsäure, 22,71 Proz. Eisenoxyd, 17,34 Proz. Tonerde, 1,81 Proz. Calciumoxyd und, neben geringen Mengen anderer Stoffe, nur 0,01 Proz. Schwefelsäureanhydrid. Im allgemeinen ist ein Koks mit 85 bis 90 Proz. Kohlenstoff in Benutzung. Er wird im Magazin so gelagert, daß die Luft gut durchstreichen und ihn trocknen kann, denn wenn auch ein geringer Feuchtigkeitsgehalt auf die Carbidbildung ohne Einfluß ist, da das Wasser ja schon weit unterhalb der Reaktionstemperatur vollständig verdampft, so bedeutet doch die Trocknung des Materials im Ofen immer einen

[1]) In einer Reihe planvoll durchgeführter Versuche ist neuerdings C. A. Hansen der Frage nach der Größe des Energieverlustes in den Elektroden und durch Ableitung aus denselben näher getreten, während Carl Hering den gleichen Gegenstand theoretisch grundlegend behandelt (siehe El. and Met. Ind. 1909).

Verlust an Energie. In hygienischer Beziehung ist es sogar vorteilhafter, nicht alles Wasser vorher auszutreiben, damit die Entwickelung des schwarzen Staubes auf das tunlich geringste Maß beschränkt bleibt. Die Kohle wird in Steinbrechern und zwischen Walzen zerkleinert, und während dieses Prozesses wird mit Hilfe eines Sieb- und Becherwerkes die für die Herstellung des Kernes geeignete Stückgröße herausgesiebt; sie wird zu gesonderten Behältern geführt oder in Säcken aufbewahrt. Das grobere Material wandert in die Walzen zurück, das feinere wird auf die geeignete Korngröße gebracht, welche sich nach der Größe des Ofens richtet, und ebenfalls aufgespeichert. In einigen Werken sind hierzu noch Kugelmühlen vorhanden, doch ist für die Beschickung der heutigen großen Öfen die Staubfeinheit des Pulvers, wie es diese Mühlen liefern, nicht mehr nötig. Nur zur Herstellung einer guten Verbindung zwischen Kern und Elektroden ist es vorzuziehen. Das Silicium gelangt als scharfkantiger Silbersand, als Quarzsand oder als gemahlener Quarz zur Verwendung und enthält etwa 97 bis 99,5 Proz. Siliciumdioxyd, 1 Proz. Tonerde, 0,5 Proz. Eisenoxyd und kleinere Mengen Calcium- und Magnesiumoxyd. Ein 99,55prozentiger Sand der Carborundum Co. enthielt nur 0,29 Proz. Aluminium- und Eisenoxyd, war also von hervorragender Reinheit. Gebirgsquarz, der in derben Stücken gebrochen wird, muß in der Regel vor dem Mahlen bis zur Sinterung geglüht und abgeschreckt werden, bevor er sich weiter verarbeiten läßt. Wie in anderen chemischen Industrien, so hat man auch hier die Erfahrung gemacht, daß die äußerst feine Zerteilung der in Reaktion zu bringenden Stoffe, die man anfangs für sehr wichtig hielt, im technischen Verfahren nicht fortgesetzt zu werden braucht, und man kann z. B. den Quarz in Körnern von 2 bis 4 mm Durchmesser sehr wohl verwenden. Es ist sogar möglich, hierdurch allein in Verbindung mit der richtigen Korngröße der Kohle eine so weitgehende Porosität der Ofenfüllung zu erzielen, daß das Sägemehl ganz oder zum Teil entbehrlich wird.

Das Sägemehl soll aus nicht zu dünnen Spänen bestehen, die etwa noch durch ein Sieb Nr. 4 fallen können.

Das Salz kann in dem Zustande, wie es die Salinen liefern, unmittelbar benutzt werden.

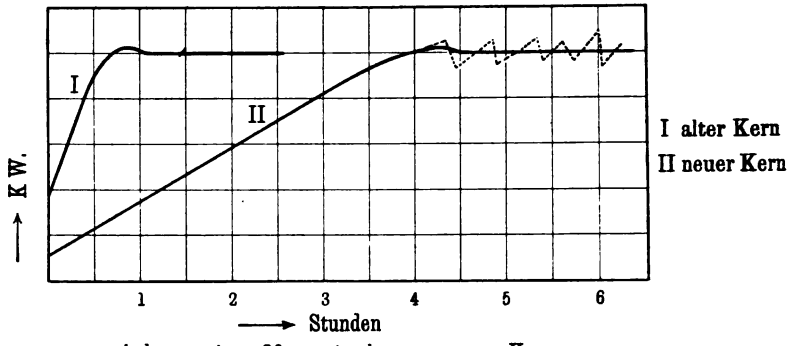
Quarz und Koks werden unter Berücksichtigung ihres Reingehaltes im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und mit 4 bis 10 Proz. Sägemehl und 1 bis 2 Proz. meist denaturiertem Kochsalz versetzt. Die Materialien werden in Karren aus den Vorratsbehältern abgezogen und in Posten von 100 bis 500 kg gewogen. Das Durchmischen geschieht entweder in Mischtrommeln, von denen diejenigen mit schräg gestellter Achse (die während der Drehung den Mantel eines Doppelkegels beschreibt) die bekanntesten sind, oder in kontinuierlich arbeitenden Apparaten mit Flügelrührern oder in Schnecken. Für n Tonnen täglicher Produktion an Kristallen muß die Leistungsfähigkeit der Misch-

und Transportlagen etwa $5n$ betragen; denn es ist zu berücksichtigen, daß außer dem kristallisierten auch amorphes Carborundum entsteht und ferner die unverbrauchte Mischung ganz oder zum Teil der neuen Mischung wieder zugeschlagen wird. Auf diese Weise werden etwaige kleine Änderungen in der Zusammensetzung besser ausgeglichen. Auch Zwischen- und Abfallprodukte können der neuen Charge beigemischt werden. Da fast alle den Ofen verlassenden Produkte mit scharfkantigen Kristallsplittern durchsetzt sind, so ist bei der Konstruktion der mit ihnen in Berührung kommenden Vorrichtungen auf die starke Abnutzung von Metallteilen Rücksicht zu nehmen.

Ein Elevator hebt die fertige Mischung in große Vorratsbehälter, aus denen sie durch ein bewegliches Rohr, Transportbänder oder andere Vorrichtungen in die Öfen gefüllt werden kann. Damit auch während des Auf- und Abbaues eines Ofens die Betriebskraft ununterbrochen ausgenutzt werden kann, gehören vier bis sechs Ofenfundamente zu einem System, so daß z. B., während ein Ofen sich unter Strom befindet, ein zweiter fertig aufgebaut in Reserve steht, der dritte aufgebaut, der nächste abgebaut wird und der letzte abkühlt. Eine Ofenhalle enthält also nur die parallel angeordneten Fundamente, zwischen denen der nötige Arbeitsraum frei bleibt, die Stromzuführungen, Laufkran und Chargiervorrichtung. Der auf S. 162 gegebenen Beschreibung entsprechend wird zunächst so viel Mischung in den Ofen gefüllt, daß sie bis über die Mitte der Elektroden reicht, wobei darauf zu achten ist, daß die Elektroden selbst hoch genug über dem Boden des Fundamentes stehen, damit dieses nicht von glühenden Massen angegriffen wird. Durch Eisenbleche hält man einen Raum von etwa 10 bis 20 cm vor den Elektroden frei, in den später das Kokspulver eingetragen wird. Die Mischung wird dann walzenförmig ausgehöhlt und in diese Höhlung der Kern eingelegt; nachdem die Bleche herausgezogen sind, wird er durch Pressen und Stampfen fest mit dem Kontaktpulver verbunden, etwa in der durch die Fig. 55 veranschaulichten Weise. Der Kern hat für einen 100 pferdigen Ofen etwa 20 cm Durchmesser, für einen 1000-pferdigen 40 bis 54 cm und für einen 2000 pferdigen 80 bis 90 cm. Bölling machte die Beobachtung, daß ein einmal gebrauchter Kern den Strom wesentlich besser leitet als frischer und damit ein schnelleres Anwachsen der Belastung bis zur normalen Höhe ermöglicht. Dies rührt daher, daß die oxydischen Verunreinigungen herausdestilliert sind und ein großer Teil der Kohle in Graphit verwandelt ist. Man würde also bei der Verwendung ausschließlich alten Kernes einen intensiveren Betrieb ausüben können als mit neuem, müßte sich dazu jedoch den Koks besonders ausglühen, was die Arbeit unnötig komplizieren würde. Bölling führte daher die seitdem allgemein angenommene Verwendung eines Kernes ein, der aus altem und so viel neuem Material besteht, wie teils durch die natürliche Gewichtsabnahme, teils durch unvermeidliche mechanische Verluste nach jedesmaligem Gebrauch zu ergänzen

ist. In einigen Werken wird der alte Kern unter den neuen, in anderen als Seele in ihn hineingelegt. Das Anwachsen der Energieaufnahme ist schematisch in Fig. 56 dargestellt. Bei der Herstellung des Kernmaterials ist der feine Staub gut auszusieben, da sonst Schwankungen des Widerstandes auftreten, die ungünstige Rückwirkungen auf den maschinellen Teil der Anlage ausüben können. Ist der Kern gleichmäßig in die Masse eingebettet, so wird er mit Mischung so hoch überschichtet, wie es der Wärmeschutz der inneren, in Reaktion tretenden Teile erfordert. Zuweilen wird vorher eine Lage Papier auf den Kern gebracht, die das Hineinrieseln der Charge in die Lücken der Kohlekörner verhindern soll. Auch ist empfohlen worden, die Mischung über den Kontakten höher aufzuhäufen als über der Mitte des Ofens, um hier durch stärkere Pressung die Stromleitung zu verbessern. Gleichzeitig mit der Füllung werden die Seitenwände des Ofens aus

Fig. 56.



Anlassen eines Ofens mit altem u. neuem Kern

ein bis zwei Steine starkem Trockenmauerwerk aus sauren, feuerfesten Steinen aufgeführt, oder ein Laufkran bringt, wie erwähnt, größere, in einem Rahmen zusammengehaltene Teile der Wand an Ort. Nunmehr werden die Kabel angeschlossen.

Wo man die Wahl zwischen Gleich- und Wechselstrom hat, ist der letztere wegen seiner billigeren Reguliervorrichtungen vorzuziehen. Da meist hochgespannter Wechsel- oder Drehstrom aus einer Fernleitung entnommen wird, so sind im ersten Falle auch rotierende Umformer erforderlich, deren Anlage- und Wartungskosten höher als diejenigen ruhender Transformatoren sind. Die Sekundärspannung ist in allen Anlagen zwischen etwa 250 bis 200 Volt und 60 bis 75 Volt regulierbar, und zwar geschieht die Regelung vorteilhaft mit Hilfe von Ölschaltern in der primären Wickelung eines Transformators. Die Spulen desselben sind unterteilt und können in verschiedener Weise zur Verlängerung oder Verkürzung der Primärspule benutzt werden. Daneben können Abstufungen der Spannung auch durch Teilung der Sekundärspulen mit entsprechenden Schaltungskombinationen erzielt

werden; da aber Umschaltungen im sekundären Kreise wegen der großen Stromstärken zweckmäßig nur nach Ausschalten des Stromes vorgenommen werden dürfen, so ist dieses Hilfsmittel für größere Anlagen wenig empfehlenswert. Durchmesser des Kernes und Dauer des Betriebes richten sich nach der verfügbaren größten Spannungsdifferenz. Diese letztere ist mit Rücksicht auf die Wirtschaftlichkeit der Anlage durch die Kosten der Regulierapparate begrenzt. Der überwachende Maschinist hat Strom- und Spannungsmesser, eventuell auch einen Wattmesser zur Verfügung und läßt nach Einschalten des Stromes so lange die höchste Spannung bestehen, bis der Kern und seine Umgebung so weit angewärmt sind und ihren Widerstand verringert haben, daß die maximale Energieaufnahme stattfindet. Von hier an nimmt der Widerstand des Ofens weiter ab, teils durch noch höhere Erhitzung des Kernes, teils durch Ausbreitung des leitenden Querschnittes auf die Beschickung. In gleichem Maße wird die Spannung so vermindert, daß die Belastung dieselbe bleibt.

Verlauf der Reaktion.

Bald nach dem Einschalten des Ofens macht sich der unangenehme Geruch des schwelenden Sägemehls bemerkbar, gleichzeitig wird die Entwickelung des geruchlosen, aber gefährlichen Kohlenoxyds stärker; letzteres kann jetzt angezündet werden und brennt dann mit blauer Flamme aus den Mauerfugen heraus. Versäumt man das Anzünden, so machen sich alsbald an allen im Raume anwesenden Personen die bekannten Vergiftungserscheinungen bemerkbar, außerdem entstehen explosive Gemische, die sich nach einiger Zeit unter starken Detonationen selbst entzünden. Ist der Ofen gut gebaut, so beschränkt sich von hier ab seine Überwachung wesentlich auf das Regulieren der Energiezufuhr. In dem Maße, wie die Reaktion vor sich geht, senkt sich der ganze Ofeninhalt, da mit der Bildung von Siliciumcarbid aus Kohle und Sand eine Volumverminderung verbunden ist. Sieht man von den im Gemisch von Koks und Sand vorhandenen und durch Verbrennen des Sägemehls entstehenden Zwischenräumen ab, so vermindert sich das Volumen etwa im Verhältnis von 46 : 12,5, also rund wie 4 : 1. Die Verminderung wird bei Verwendung von feuchtem Sand geringer, weil dieser weniger Raum einnimmt als der trockene. Die in der Nähe der Elektroden liegende Mischung ist durch das Stampfen des Kontaktpulvers schon stärker zusammengepreßt als die übrige, die an den Mauern lagernde Mischung schwindet weniger, weil sie keine Umsetzung erleidet, und es senkt sich die Mitte des Ofens am stärksten. Damit bei diesem „Setzen" der Beschickung der gute Kontakt an den Enden des Kernes nicht verloren geht, lagert man denselben zuweilen nicht in gerader Linie, sondern in der Mitte etwas höher als an den Enden; auch wurde ohne diese Vorsichtsmaßregel schon eine so starke

Durchbiegung nach unten beobachtet, daß die Mischung nicht mehr zur Wärmeisolation des Ofens ausreichte. Durch geeignete Zusammensetzung der unter dem Kern befindlichen Mischung läßt sich diesem Übelstande jedoch ebenfalls abhelfen. Hin und wieder ereignet es sich, daß doch Hohlräume entstehen oder die Mischung an irgend einer Stelle inhomogen geworden ist, so daß sich größere Mengen Siliciumdampf ansammeln; diese durchbrechen dann die aus der erweichenden Reaktionsmasse gebildete zähe Hülle und entweichen zuweilen unter starkem Sausen und Heulen in die Luft, wo sie sofort zu Dioxyd verbrennen. Dieses schon oben erwähnte „Blasen" der Öfen (nach dem amerikanischen „Blowing" so genannt) tritt heute weniger oft auf als in den Anfängen der Fabrikation und wird am sichersten dadurch beseitigt, daß man den Strom für kurze Zeit abstellt, den Herd des Blasens aufgräbt und mit neuer Mischung ausfüllt.

Nach einigen Stunden hat der Ofen seine größte Leitfähigkeit erlangt. Von hier ab ändert sich die Stromstärke nur noch langsam mit dem Anwachsen des elektrisch leitenden Zylinders aus Carborundum. Ist die Spannung bis 75 Volt gesunken, so beträgt die Maximalstromstärke in Öfen für 150, 750 und 1500 KW je 2000, 10000 und 20000 Amp., bedingt also im letzteren Falle recht erhebliche Kupferquerschnitte für die Zuleitung. In diesem Zustande würde der Querschnitt des Kernes in den verschiedenen Öfen eine Stromdichte von etwa 4 bis 6 Amp. pro Quadratcentimeter erhalten, wenn die Stromleitung nicht gleichzeitig auch auf die Beschickung überginge. Unter dem gleichen Vorbehalt betrüge die volle Belastung der zylinderförmigen Oberfläche des Kernes in den älteren Öfen 7, in den neueren 9,5 Watt pro Quadratcentimeter. Vergrößert man das Verhältnis von altem zu neuem Kern, verringert also seinen Durchmesser, so erhält man leicht 11,5 Watt pro Quadratcentimeter, ohne jedoch damit eine Überhitzung zu erzielen. Nur die Ausbreitung der Erwärmung auf das Volumen der reagierenden Mischung wird dadurch beschleunigt, und bei guter Isolierung wird die Ausbeute ein wenig erhöht. Gleichzeitig aber wird dadurch eine so große Menge amorphen Produktes gebildet, daß man nur in gewissen Fällen zu diesem Hilfsmittel greift. An und für sich läßt sich das amorphe Carborundum, wenn es in geeigneter Weise der Mischung beigegeben wird, ohne weiteres in Kristalle überführen. Wir sahen oben S. 170 f., daß sich in diesem Produkte die Verunreinigungen des Ausgangsmaterials besonders stark anreichern. Es ist daher häufig bequemer, jenen Stoff anderweitig zu verwenden und zur Erzeugung der Kristalle stets vom Kohle-Sandgemisch auszugehen. Wenn der Erlös für das amorphe wesentlich geringer als der für das kristallinische Carborundum ist, so wird man darauf bedacht sein, nur geringe Mengen des Nebenproduktes zu erzeugen. In diesem Falle betreibt man die Öfen so, daß ein recht großer Teil der Mischung eine hohe Wärmekonzentration erhält und Kristalle liefert, und daß von der Grenze der Kristalle ab

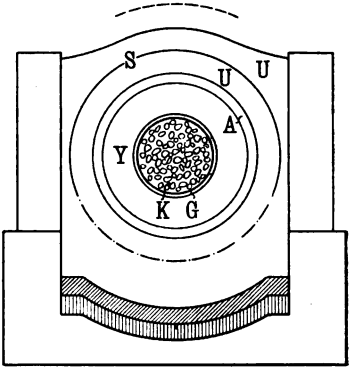
nach außen ein kurzes Temperaturgefälle entsteht, in welchem die Bildungstemperatur des amorphen Carborundums nur in einer schmalen Zone vertreten ist. Die Decke des Ofens darf dann bis auf dunkle Rotglut kommen. Man sieht also, daß in dieser Beziehung die Betriebsweise von der Preislage abhängig ist. Die obigen Zahlenangaben sind übrigens nicht als allgemein gültig zu betrachten, sie sollen nur eine Vorstellung von den in Frage kommenden Größen vermitteln und wären den jeweiligen Betriebsverhältnissen gemäß abzuändern.

Das Ende der Reaktion kündigt sich durch ein allmähliches Nachlassen des Gasdruckes und durch gelbe Färbung der Flammen an. Man bedarf jedoch dieser Anzeichen nicht, da die Erfahrung schon im voraus anzugeben erlaubt, wann ein in bestimmter Weise gebauter Ofen die nötige Energiemenge erhalten hat. Nach der Anzeige des Ofenprotokolls oder mechanischer Registriervorrichtungen wird also der Ofen ausgeschaltet, indem zunächst der primäre Stromkreis geöffnet wird. Innerhalb weniger Minuten sind die Kabelverbindungen gelöst, der nächste Ofen wird angeschlossen und eingeschaltet.

Sollen zwei Öfen gleichzeitig betrieben werden, so ist ein zweites System von Transformatoren und Reguliervorrichtungen bzw. Maschinenaggregaten aufzustellen; eine Parallelschaltung zweier Öfen an dieselbe Stromquelle hat sich nicht bewährt, da ihre Widerstandsverhältnisse von zu vielen Zufälligkeiten abhängen, um genau übereinzustimmen und sich in gleicher Weise ändern zu können.

Nach dem Ausschalten eines Ofens wird dafür gesorgt, daß er so schnell wie möglich abkühlen kann. Seine Seitenmauern werden abgetragen, das noch pulverförmige Gemisch wird entfernt, und sobald es die starke Ausstrahlung des Ofens irgend erlaubt, werden die harten Krusten mit Brechstangen, Eisenspitzen u. dgl. durchstoßen und geöffnet. Beim weiteren Abbau werden die verschiedenartigen Produkte des Ofens streng auseinandergehalten, vor allem müssen die Kristallmassen mit der größten Sauberkeit behandelt werden. Es verlohnt sich, mit einem Blick auf die Fig. 57 den Querschnitt eines Ofens nach der Reaktion zu betrachten: Um den Kern *K*, dessen Körner selbst stark graphitiert sind, legt sich eine Schicht *G* aus Graphit, der noch die Kristallform des Carbids bewahrt hat. Auf diese folgt die nach innen zu fest zusammenhängende Kristallschicht *Y*, die weiter nach außen hin in der Regel lockerer wird. Ebenso nimmt die Größe und dichte Ge-

Fig. 57.
Carborundum-Ofen nach der Reaktion



schlossenheit der Individuen nach außen hin ab. In einem 1000 pferdigen Ofen ist die Kristallschicht 35 bis 40 cm stark. Der radialen Ableitung der Wärme entsprechend sind auch die Kristalle radial-strahlig angeordnet und gehen nach der kälteren Zone hin in spitze Nadeln über. Während die Masse der letztgenannten Qualität sich in der Hand zerdrücken läßt, sind die schwersten Maschinen dazu nötig, um die aus der Nähe des Kernes stammenden Kristallaggregate zu zerdrücken. Diese sind auch für Schleifzwecke die wertvollsten. Mit mehr oder weniger scharfem Übergange folgen endlich die amorphe und die unveränderte Zone *A* und *U*. Die Linie *S* deutet die ungefähre Lage der Salzkruste an. Folgende Analysen der direkt dem Ofen entnommenen Produkte geben ein Bild ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung: Für Si = 28,4, C = 12,00 ergibt sich ein theoretischer Gehalt von 70,3 Proz. Silicium und 29,7 Proz. Kohlenstoff.

	Kristalle roh	Kristalle, durch Auslaugen gereinigt	Amorphes Carbid gereinigt
	Proz.	Proz.	Proz.
Silicium	63,5	69,1	65,4
Kohlenstoff	34,0 [1])	30,2	27,9
Eisenoxyd	1,5	0,5	5,1
Tonerde	0,9		
Calciumoxyd	0,1	0,1	0,3
Magnesiumoxyd	—	—	0,2
	100,0	99,9	98,9

Die S. 169 erwähnten Verunreinigungen des amorphen Carborundums treten zuweilen zu mikroskopisch kleinen, doppeltbrechenden, dem Anorthit ähnlichen Kristallen, Silikaten von Al, Fe, Ca und Mg zusammen. Mühlhäuser fand in ihnen:

Silicium	37,17 Proz.
Aluminium	14,56 „
CaO	1,22 „
MgO	0,91 „

In der ersten harten Kruste, auf die man beim Abbau stößt, hat sich Kochsalz angereichert, ein wenig Kohlenstoff ist verbrannt. Das aus der Zone des amorphen Carborundums stammende Produkt, das auch Siloxicon und die erwähnten Verunreinigungen enthält, wird zu den Zerkleinerungsapparaten geführt und gesondert aufbewahrt. Nach Entfernung des größten Teiles dieser Zone von der oberen Hälfte des Ofens wird der Kristallzylinder durchschnitten und so weit herausgenommen, daß man mit langen, schmalen Schaufeln den Kern wieder-

[1]) Dieser Wert ist aus der Differenz berechnet.

gewinnen kann; er wird durch Siebe von dem anhängenden feinen Graphit getrennt und gehört nun zum „alten Kern". Man erhält etwa 70 bis 75 Proz. der eingelegten Menge, zuweilen auch mehr zurück. Gleichzeitig wird das Kontaktpulver wieder gesammelt und peinlich vor Vermischung mit dem übrigen Ofeninhalt bewahrt. Der Graphit könnte gereinigt werden, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden; dies lohnt sich jedoch meist nicht, und man gibt ihn daher als Kohlenstoff wieder zur Mischung. Die Kristallmassen werden nach Möglichkeit in großen Stücken aus dem Ofen gelöst. Für den Ofenarbeiter ist dies bei schnellem Betriebe eine der mühsamsten Tätigkeiten, da er fortwährend der Ausstrahlung der im Innern oft noch weißglühenden Massen ausgesetzt ist. Auf niedrigen Wagen werden sie in eine Nebenhalle gefahren und hier mit größter Sorgfalt von allen anhängenden Resten nichtkristallischer Bestandteile gesäubert. Soweit hierbei nicht die ganzen Hohlzylinder aus dem Ofen gehoben werden konnten, werden nunmehr die untere Hälfte der Kristalle und die übrigen Zonen in umgekehrter Reihenfolge wie oben entfernt, bis nur noch lockere unveränderte Mischung im Ofenbette liegt. Auch diese wird nach mehrmaliger Benutzung gegen frische ausgewechselt. Nach jedem Abbau werden von den Elektrodenkohlen sehr sorgfältig alle Fremdkörper entfernt.

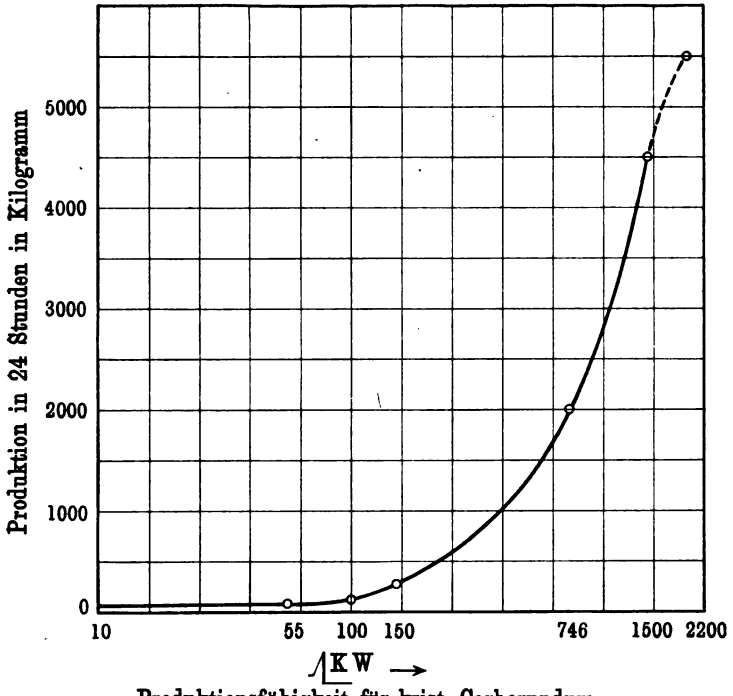
Die Kristalle sind nicht ohne weiteres, wie sie der Ofen liefert, verwendbar. Hat man den Ofen vor dem Abbrechen erkalten lassen, so sind sie grün oder grau bis schwarz gleichmäßig gefärbt. Kommen aber die noch glühenden Kristalle mit Luft in Berührung, so schillern sie nachher in den prächtigsten Regenbogenfarben, mit deren Schönheit man schon künstlerische Effekte erzielt hat. Während man früher annahm, daß diese Newtonschen Farben von verunreinigenden Metalloxyden herrührten, ist jetzt festgestellt worden, daß an der Oberfläche ein wenig Silicium oxydiert wird, und daß diese an sich farblose Schicht von SiO_2 von nur 10^{-4} bis 10^{-5} cm Dicke diese Farben hervorruft. Nimmt man die Häutchen mit HF weg, so hinterbleiben eintönig graue Kristalle. Für die Schleifscheiben und -steine, zu denen der größere Teil von ihnen verarbeitet wird, ist ein körniges, nach allen Seiten gut ausgebildetes Material nötig, das aus dem Umfange der Scheibe nicht herausbricht und nach Abnutzung seiner Oberfläche stets wieder scharfe Kanten liefert. Die vom Ofen kommenden Blöcke werden daher, ähnlich wie Schmirgel, auf Kollergängen zertrümmert, wobei viel staubförmiger Abfall entsteht. Ein Teil wird dann sogleich durch eine größere Anzahl von Sieben in verschiedene Feinheitsgrade, „Nummern", geteilt, welche durch die Zahl der Maschen pro linearen Zoll ausgedrückt werden. Ein anderer Teil, der für die wertvollsten Endprodukte bestimmt ist, kann einem Waschprozeß unterworfen werden. In diesem werden die den einzelnen Kristallen etwa anhaftenden, dünnen Häutchen von Graphit, sowie geringe Verunreinigungen von Eisenoxyd

und Tonerde entfernt. Die Waschapparate bestehen aus langen, flachen Holzkästen, die mit Blei ausgeschlagen sind; in ihnen befindet sich verdünnte Schwefelsäure. Die Kristalle werden hierin einige Stunden bis drei Tage lang ausgelaugt und dann nach dem Gegenstromsystem mit Wasser gewaschen. Wesentlich einfacher ist es, die Schwefelsäure auszulassen und ausschließlich mit Wasser zu waschen. Verbindet man diese Arbeit mit einem Schlämmprozeß, so greift man dem nachherigen Sieben vor und sondert die feinen Kristallpulver, je nach der in Minuten angegebenen Zeit, die sie zum Absetzen brauchen, schon hierbei ab. Man erhält so die 1-, 5-, 10-, 30- und 60-Minutenpulver. Gebräuchliche Siebnummern sind 10, 15, 20, 30, 50, 60, 80, 120, 150, 180, 200.

Ofenleistungen. Selbstkosten. Produktionsstatistik.

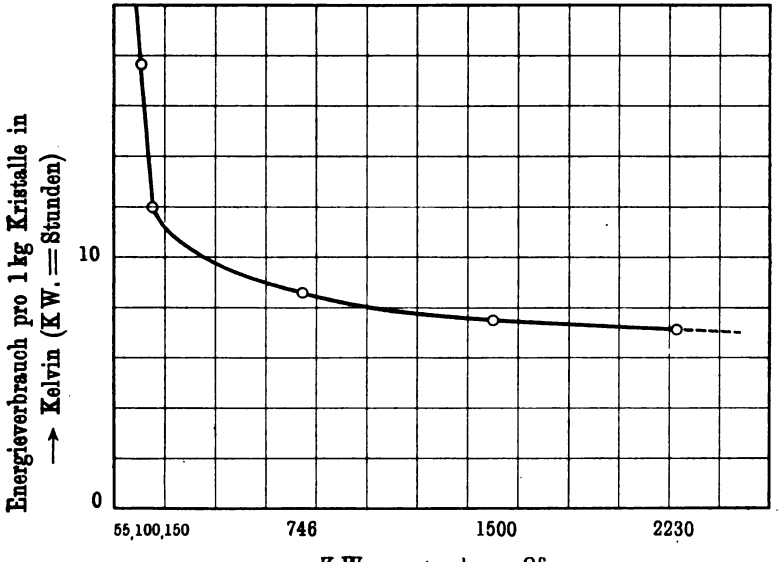
Die Leistungsfähigkeit eines Ofens ist unter anderem vor allem von seiner Größe abhängig. Bei gleichbleibender Länge wächst der Inhalt mit dem Quadrat des Radius, die Oberfläche im einfachen Verhältnis zu demselben. Da die Verluste durch Strahlung unter sonst gleichen Umständen der Oberfläche proportional sind, so wird die Ausnutzung der Energie bei Vergrößerung des Kern- und damit Ofendurchmessers günstiger, sofern eine genügend große Kraftquelle zur Verfügung steht. Die Länge des Ofens ergibt sich dann aus den S. 166 f. entwickelten Gleichungen. Aus ihnen folgt, daß bei Vergrößerung der Ofeneinheit die Länge weniger stark wächst als der Durchmesser, so daß also das Verhältnis von Inhalt zu Oberfläche ein immer günstigeres wird. Vom wärmetechnischen Standpunkte aus würde man hiernach zu Dimensionen kommen, die wirtschaftlich nicht mehr berechtigt sind. Selbst wenn die Materialausbeute des Ofens eine höhere ist, so können doch die Anlage- und Unterhaltungskosten eine ungünstige Höhe erreichen; vor allem aber haben die größten Ofentypen nicht mehr die nötige Anpassungsfähigkeit an den Bedarf der Verbraucher, der nicht unbegrenzt ist. An Stelle der 3 m langen Öfen mit einem Energieverbrauch von 150 KW, die in 17 Stunden etwa 200 kg Kristalle liefern, pro Kilogramm also etwa 12 KW-Stunden verbrauchen, ist es wesentlich vorteilhafter, die 7 m langen Öfen der Carborundum Co. zu verwenden (Kernlänge = 4,50 bis 5 m). Diese produzieren in 36 Stunden 3150 kg Kristalle mit einem Aufwand von 8,5 KW-Stunden pro Kilogramm bei normaler Belastung mit 746 KW. Sie liefern neben den Kristallen nur rund 12 bis 14 Proz. amorphes Carborundum, von welchem der erstere Ofentypus etwa 80 Proz. erzeugt. Die Öfen von rund 1500 KW sind 12 m lang und 4 m breit und liefern in 36 Stunden 6500 bis 6800 kg Kristalle mit einem Aufwand von etwa 7,5 KW-Stunden. Diese und weitere Angaben über Ofenleistungen stellen sich übersichtlich in den Kurven Fig. 58 und 59 dar. Die Produktion ist

Fig. 58.



Produktionsfähigkeit für krist. Carborundum

Fig. 59.



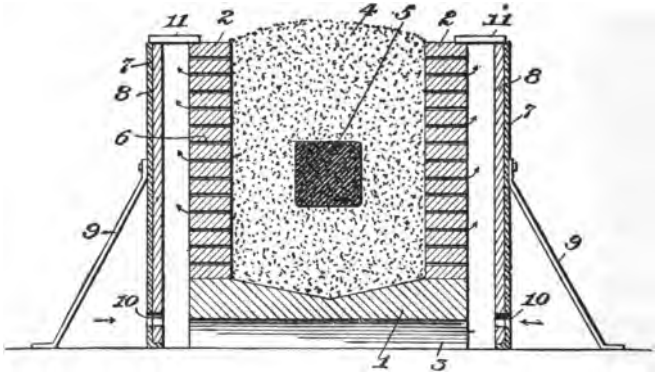
Energiebedarf und Ofengröße

auf 24 Stunden bezogen. In Fig. 58 sind auf die Abszisse die Logarithmen der normalen Belastung aufgetragen.

Die Menge des erzeugten Produktes hängt also bei bestimmter Maximalbelastung eines Ofens von der Zahl der verbrauchten Kilowatt-Stunden ab. Für die Qualität ist jedoch eine bestimmte Art der Betriebsführung von Vorteil, bei welcher die Kristalle genügend Zeit zu allseitigem Auswachsen finden. So z. B. ist es günstiger, die Energie von etwa 1000 PS 36 Stunden lang auf einen Kern von 540 mm Durchmesser und 5 m Länge einwirken zu lassen, also nur 24 Stunden auf einen 2,75 m langen, gleich dicken Kern. Obgleich im ersteren Falle die ausstrahlende Oberfläche größer wird, so haben die Kristalle bei der gleichen Gesamtbelastung mehr Zeit zu einer gleichmäßigen Ausbildung von massigen Individuen als im zweiten.

Wie wir S. 172 f. sahen, herrscht im Carborundumofen eine Temperatur von rund 2000°, die in ökonomischer Weise am besten mit Hilfe

Fig. 60.



des elektrischen Stromes erzielt werden kann. Andererseits werden die Stromkosten infolge der Preissteigerung der fertig ausgebauten Wasserkräfte immer höher, und die Werke müssen desto mehr darauf bedacht sein, ihre Stromkosten zu vermindern, einen je größeren Anteil der Selbstkosten diese bilden. Dem Leiter der Carborundum Co., Tone, ist daher der Gedanke patentiert worden, die Vorwärmung der Öfen mit Gas vorzunehmen oder so viel Kohle im Überschuß in die Mischung zu nehmen, daß ein Luftstrom durch Verbrennung derselben eine möglichst hohe Temperatur erzeugt, und dann erst den elektrischen Strom einzuschalten. Es ist zurzeit nicht bekannt, ob dieses Patent schon eine geeignete Ausführungsform gefunden hat, doch ist es für die Preisverhältnisse der Wasserkraft an den Niagarafällen typisch. Vielleicht besteht die Absicht, damit eine bessere Ausnutzung des Kohlenoxydgases zu verbinden; von jedem Cubikmeter, das 3050 Cal. durch seine Verbrennung entwickelt, wird bisher nur der äußerst geringe Anteil zunutze gemacht, der die Mauersteine und die benach-

barte Mischung erwärmt und dadurch die Ausstrahlung des Ofens herabsetzt. Durch eine vollkommenere Ausnutzung dieses Gases würde einmal erheblich an Energie gespart, zum anderen die Hygiene des Betriebes verbessert werden. Dieser schon häufig erörterte Gedanke ist ganz kürzlich W. Acheson Smith patentiert worden. Seine Ausführung ist aus Fig. 60 ohne weiteres verständlich.

Die Selbstkosten richten sich nach den jeweiligen örtlichen Verhältnissen, sie enthalten als wesentlichste Bestandteile die Ausgaben für Energie, Rohmaterial und Löhne. Allgemein lassen sich nur in weiteren Grenzen schwankende Angaben machen. Bei einem Verbrauche von 8 KW-Stunden pro Kilogramm Kristalle und einem Preise von 1 bis 1,5 Pfg. pro KW-Stunde würden sich etwa folgende Zahlen ergeben:

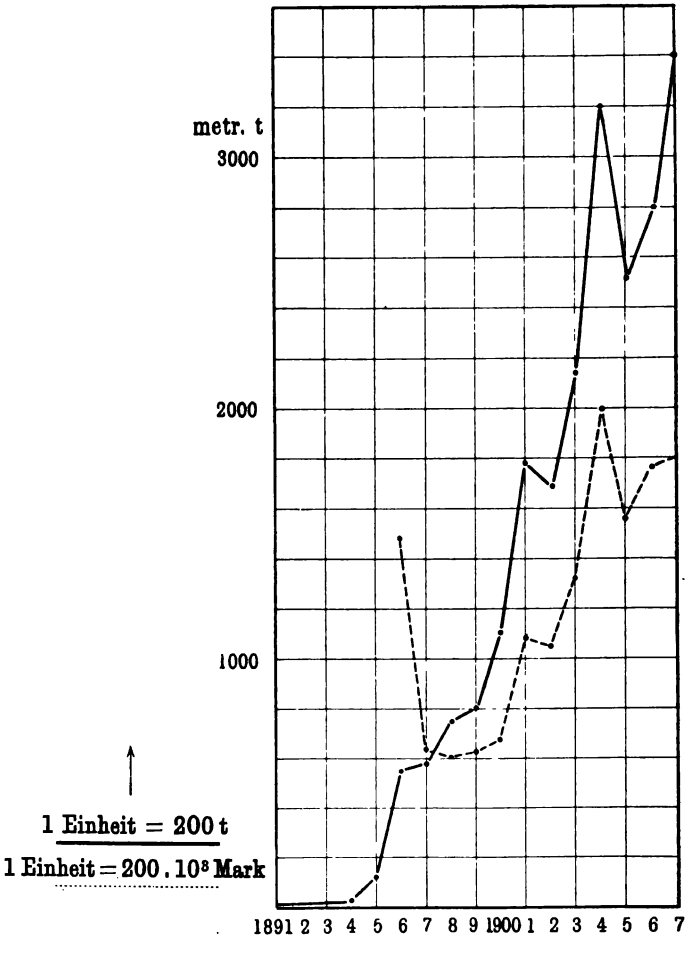
Strom	8	bis	12	Pfg.
Löhne	5	„	10	„
Rohmaterialien	9	„	18	„
Gehälter, Amortisation, Verzinsung	5	„	12	„
Summe	27	bis	52	Pfg. pro kg.

Die Entwickelung des jungen Industriezweiges wird am besten durch folgende Tabelle über die Produktion der amerikanischen Gesellschaft gekennzeichnet. Bis 1894 wurde noch wenig erzeugt, und die Angaben darüber weisen große Schwankungen auf. Vom Beginn der Fabrikation in Niagara Falls ab liegen jedoch sichere Angaben vor. Vgl. die Kurven in Fig. 61.

Jahr	Produktion in Tonnen	Wert in 1000 ℳ
1891	0,025	—
1892	1	—
1893	7	—
1894	24	—
1895	102	—
1896	540	1462
1897	564	615
1898	723	606
1899	790	627
1900	1089	672
1901	1742	1075
1902	1698	1048
1903	2160	1333
1904	3203	1977
1905	2539	1567
1906	2824	1763
1907	3418	1808
1908	2226	1236

Die deutsche Fabrik in Rheinfelden betreibt ihre Öfen nicht kontinuierlich, so daß ihre Statistik geringeres Interesse bietet. Über die Anlagen der Österreichischen Länderbank in Benatek (Böhmen) und La Bathie (Frankreich) sind keine authentischen Angaben zu erlangen. Eine größere Carborundumfabrik wird zurzeit in Kanada errichtet.

Fig. 61.



Erzeugung der „The Carborundum Co"

Während 1897 das Kilogramm noch zu 2 ℳ verkauft wurde, ist Carborundum heute in Deutschland in guter Qualität schon für 60 bis 70 ₰ zu haben. Die größten Körnungen werden höher bewertet als das feinere Pulver und als die für metallurgische und andere Zwecke abgegebenen Mengen.

Verwendung des Carborundums.

Der überwiegende Teil des kristallinischen Siliciumcarbids wird auch heute noch als Schleifmaterial verwendet. Außer unter der bekannten Bezeichnung kommt es noch unter anderen Kunstnamen in den Handel. Es wird, trotzdem neue Schleifmaterialien in Wettbewerb getreten sind, seinen Wert für bestimmte Zwecke behalten, wenn auch die neuen Produkte im einen oder anderen Falle vorzuziehen sind. Für Schleifräder, Feilen, Stäbe, Platten u. dgl. werden die gesiebten und gereinigten Körner bestimmter Größe, ähnlich wie Schmirgel, mit Kaolin und Feldspat gemischt, in Eisenkapseln geformt und gepreßt und in Öfen gebrannt, die nach Art der Porzellanbrennöfen gebaut sind. Dabei war man längere Zeit hindurch auch in Amerika von dem äußerst reinen, aus Deutschland eingeführten Feldspat abhängig. Aus den feinkörnigeren Sorten wird Caborundumleinwand und -papier erzeugt, für einige Zwecke wird das Pulver als solches benutzt. Mit dem Aufkommen anderer Schleifmittel und einer rationellen Entwickelung der verarbeitenden Betriebe hat man Kombinationen von Siliciumcarbid mit Corund usw. mit Erfolg verwendet. Man steht damit erst am Anfange einer Reihe neuer Mannigfaltigkeiten, in denen vielleicht andere Carbide, Schmirgel, im elektrischen Ofen geschmolzene Tonerde, wie Alundum, Diamantin usw., und Silikate eine Rolle spielen werden. Siliciumcarbid dient in diesen Formen zum Rohschleifen und Polieren, vor allem von Gußeisen und Stahl, zur Entfernung der Grate, Schweißnähte usw., zum Schärfen von Fräsern, Sägezähnen usw., zur Bearbeitung von Kupfer, Messing und anderen Metallen. Die Granitschleifereien verwenden es in größtem Maßstabe. Ein erheblicher Teil der Marmorproduktion der Welt wird mit Carborund geschnitten, und schwierige Profile, die früher lange dauernde Handarbeit erforderten, lassen sich mit Carborundschleifrädern mit einer Geschwindigkeit von 3 m pro Minute herstellen. Beim Durchsägen italienischen Marmors leistet körniges Carborundum etwa 45 cm pro Tag, und 1 kg reicht für eine Fläche von 0,4 qm aus. Für zahnärztliche Instrumente ist Carborund heute unentbehrlich. Holzschliff für die Papierfabrikation wird über die scharfen Kanten der Kristalle geführt; hierbei zerreißen die Fasern, die Zellen öffnen sich, und die Cellulose kann leichter raffiniert werden. Man spart dabei 25 Proz. an Zeit und 50 Proz. an Kraft.

Viel benutzte öffentliche Treppen, Eingänge usw. erleiden auch bei stärkstem Verkehr eine nur geringe Abnutzung, wenn man in die Oberfläche des Zementpflasters pulverförmiges Carbid einpreßt, oder in geriffelte eiserne Treppenstufen Streifen von Zement einlegt, der mit diesem Pulver versetzt ist. Auch bildet ein derartiger Bodenbelag einen guten Schutz gegen Ausgleiten. Weitere Anwendungen seiner Härte und Schleifkraft beschränken sich auf gelegentliche Fälle

und sind daher für die Großindustrie nur in ihrer Gesamtheit von Interesse.

Die oben beschriebene Gewinnungsmethode des wertvollen Schleifmaterials birgt zwei Ursachen in sich, welche die Entstehung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Nebenprodukten nach sich ziehen. Ihrer chemischen Natur ist schon gedacht worden. Sie dürfen nicht unbenutzt liegen bleiben, soll das Verfahren sich rentieren. Einmal bringt es der Bau des Ofens selbst mit sich, daß die räumliche Dichte der Energie nach außen hin stetig abnimmt; wir erhalten dadurch außer dem amorphen Produkt auch eine benachbarte Zone von Kristallen, für deren feines Pulver die Industrie der Schleifmaterialien nur eine beschränkte Aufnahmefähigkeit besitzt. Nur notgedrungen wendet man dafür die Kosten des Umkristallisierens im Ofen auf und sucht sie, auch der Einfachheit des Betriebes halber, in der erhaltenen Form abzusetzen. Möglichkeiten zu anderweitiger Verwendung bieten nun ihre chemisch-metallurgischen und ihre feuerfesten Eigenschaften.

Schon seit den Versuchen von Lürmann (1894) steht fest, daß das Siliciumcarbid mit dem gleichen Erfolge wie Ferrosilicium zum Desoxydieren und Silicieren des Stahles dienen kann, und die Erfahrungen der bedeutendsten Stahlwerke haben diese Tatsache bestätigt. Es zeichnet sich vor dem Ferrosilicium durch völlige Abwesenheit von Phosphor und Schwefel aus, erlaubt eine weitergehende Entkohlung des Metallbades und liefert den zur Rückkohlung erforderlichen Kohlenstoff ohne Mehrkosten. Der Stahl braucht durchaus nicht, wie vielfach angenommen wurde, die hohe Temperatur zu haben, bei der sich Carborundum an der Luft zersetzt, denn die Gegenwart von Metallen drückt diese Temperatur ganz erheblich herab (siehe S. 169). Seine durchgehende Einführung ist nur eine Preisfrage; der Preissturz der Ferrosiliciumindustrie hat der Einführung des Carborundums einen empfindlichen Schlag versetzt. Wenn 1 kg Ferrosilicium mit 50 Proz. Si nur 0,24 ℳ kostet, so darf 1 kg Silicium im Carbid ebenfalls nicht über 0,48 ℳ kosten, d. h. ein an Silicium etwa 66 prozentiges Carbid darf höchstens 0,317 ℳ pro Kilogramm kosten, ein 60 prozentiges nur 0,29 ℳ. Bei einer derartigen Preislage aber empfiehlt sich für das kristallinische Produkt eher noch ein Umkristallisieren, während das amorphe schon abgestoßen werden könnte. Letzteres eignet sich jedoch weniger für die Stahlfabrikation, weil größere Stücke sich nicht schnell genug lösen, beim Zerkleinern aber viel feiner Staub entsteht, der wiederum auf der Oberfläche des Bades schwimmen und verbrennen würde, es müßte denn fein gepulvert in Düten auf dem Boden der Pfanne verteilt oder während des Abstichs in den Stahl geworfen werden.

In ähnlicher Weise läßt sich Siliciumcarbid zur Reduktion von Metalloxyden verwenden, und derartige Verfahren können in Zukunft einen gewissen Bedarf an diesem Material entfalten. Man hat es dabei in der Hand, außer der Reduktion des Metalles auch eine Silicierung

vorzunehmen, wie folgende nur als Beispiele herausgegriffene Gleichungen erkennen lassen:

$$Cr_2O_3 + SiC = 2\,Cr + SiO_2 + CO \quad \cdots\cdots 19)$$

$$CuO + SiC = CuSi + CO \quad \cdots\cdots\cdots 20)$$

Derartige Reaktionen verlaufen schon unterhalb 1400° und lassen sich bequem im gasgeheizten Tiegel ausführen. Das Kupfersilicid z. B. bildet sich hiernach schon bei 800°; vor allem gelingt es auch trotz des Kohlenstoffgehaltes des Ausgangskörpers, nach ähnlichen Reaktionen sehr kohlenstoffarme Silicide herzustellen.

Die bekannten feuerfesten Eigenschaften gelangen in um so ausgebreiteterem Maße zur Verwendung, je billiger das Siliciumcarbid werden kann. Wir erwähnten bereits, daß es in den Werken selbst bei der Herstellung der Ofenköpfe mit benutzt wird. Versuche, die Zustellung der Martinöfen aus ähnlichen mit Carborundum versetzten Steinen aufzubauen, sind allerdings fehlgeschlagen, da natürlich der oxydierende Wind im Verein mit basischen Schlacken, auch die Berührung mit dem flüssigen Metall, bald zur Bildung von Silikaten führen, die schnell abtropfen und immer neue Oberflächen des Steines für den Angriff bloßlegen. Zur Auskleidung von Gaskanälen für die höchsten Temperaturen, von Gefäßen für niedriger schmelzende Metalle usw. hat es sich jedoch durchaus bewährt. Feuerfeste Steine aus Carborundum werden niemals rissig und können plötzliche Erwärmungen und Abkühlungen über die größten erreichbaren Temperaturdifferenzen ertragen. Zuweilen bedecken sie sich auf der Innenseite mit einer Silikatglasur aus verbranntem Silicium und Metalloxyden, die entweder das Produkt selbst verunreinigt haben oder aus dem Ofeninhalt stammen. Derartige Glasuren schützen in der Regel die inneren Teile und verleihen, vom obigen Fall des Martinofens abgesehen, dem Ganzen nur eine um so höhere Widerstandsfähigkeit. Mit Erfolg hat man der Schamottemasse für Zinkmuffeln Carborundum zugesetzt oder letzteres allein verwendet; auch hat sich ein Überziehen der Muffeln mit einer Schicht dieses Stoffes bewährt. Stahlschmelztiegel geben leichter Silicium an den Stahl ab, wenn sie einen gewissen Prozentsatz amorphen Siliciumcarbids enthalten. Mit Natriumwasserglas und Schamotte angemacht, bildet es das beste feuerfeste Auskleidematerial für die Schmelzöfen der Messinggießereien.

Bei der Verwendung der Carborundumsteine ist zu beachten, daß sie — nach neueren Messungen von Wologdine und Queneau — nächst dem Graphit von allen feuerfesten Materialien die höchste Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Diese Eigenschaft hat man vorteilhaft zur Herstellung von Gußformen für Aluminium benutzt, das durch die schnelle Abkühlung eine ausgezeichnet dichte und festere Struktur erhält als in den bisherigen Sandformen. Das fein gemahlene Pulver von amorphem Carborund wird zu diesem Zweck mit Ton und einer Zuckerlösung angemacht.

Unter Benutzung der elektrischen Leitfähigkeit des Carbids hat man aus ihm nach Zusatz von mancherlei Bindemitteln Widerstandskörper geformt, unter anderem solche für hohe Temperaturen, auch Hochspannungswiderstände u. dgl. 130 von den 145 Funken-Telegraphenstationen der Vereinigten Staaten besaßen im Jahre 1907 Detektoren aus losen Kristallen von Carborund, und zwar eignen sich dazu die gut definierten grünen besser als die blauen und schwarzen und besser als die Bruchstücke der dichten, kristallinischen Massen. An Empfindlichkeit werden sie nur noch durch die elektrolytischen Detektoren übertroffen. Die feuerfesten Widerstandskörper brauchten nur kurz andauernde und periodische Belastungen auszuhalten. Da die kleinen Kristalle aber das Bestreben zeigen zu wachsen und das amorphe Produkt bei höherer Temperatur langsam in kristallisiertes übergeht, so bringen derartige Widerstände mancherlei Unbequemlichkeiten mit sich und werden meist schon nach kurzer Benutzung unbrauchbar. Denn erstens ist der Widerstand im kalten Zustande sehr hoch, weil zwischen den einzelnen Teilchen das trennende Bindemittel eingelagert ist; er sinkt dann sprungweise mit steigender Temperatur; und zweitens verändert er sich aus den erwähnten Gründen schnell, gleichzeitig nimmt die mechanische Festigkeit der Körper ab; derartige Erzeugnisse konnten daher keine allgemeine Verbreitung finden.

Anders wurde dies erst durch das

B. *Silundum*, eine Form des Siliciumcarbids, die von Bölling erfunden worden ist[1]). Es bildet sich, wenn Siliciumdampf auf Kohlenstücke einwirkt, denen man durch Pressen, Schneiden oder anderweitige Bearbeitung die gewünschte Form gegeben hat. Zu diesem Zweck wird die Kohle in einer Mischung aus Koks und Sand oder Siliciumcarbid und Sand bis zu etwa der Temperatur erhitzt, bei der sich im technischen Ofen amorphes SiC bildet (Die Reaktion s. S. 168). Je nach der gewünschten Qualität wird eine Temperatur zwischen 1600 und etwa 1900° eingestellt. Bei der unteren entstehen amorph aussehende Körper, zwischen denen das Mikroskop noch kleine Kohlepartikel erkennen läßt. Mit steigender Herstellungstemperatur gewinnt das Innere der Körper mehr und mehr metallisches Aussehen, und der Siliciumgehalt, der im ersteren Falle niedriger ist, als dem Carbid entsprechen würde, erreicht die dieser Verbindung entsprechenden und noch höhere Werte. Man erhält eine Silicium-Kohlenstoffverbindung bzw. -lösung von weit größerer Kohäsion als die bis jetzt dargestellten ähnlichen Körper. Noch kürzlich wurde ein Patent von Tone daraufhin genommen, poröse Massen kristallisierten Carborundums in einer Mischung von Sand und Kohle zu erhitzen, um ihnen durch die Durchdringung mit neuen Teilen Siliciumcarbids einen festeren Zusammenhang zu geben. Die mechanische

[1]) Silundum wird von der Firma Prometheus, G. m. b. H., in Frankfurt a. M. auf den Markt gebracht.

Festigkeit wächst dadurch aber nur wenig, und die elektrische Leitfähigkeit eines solchen Körpers leidet infolge der kristallinischen Struktur an den erwähnten Mängeln. Im Gegensatz dazu leitet Silundum den elektrischen Strom kontinuierlich auch bei steigender Temperatur; sein Widerstand ist etwa sechsmal so groß wie derjenige von Kohle; der ebenfalls negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist aber sehr klein, denn bei 1000° besitzt Silundum je nach seiner Beschaffenheit etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ des Widerstandes von Zimmertemperatur. Es verträgt lange Zeit hindurch Temperaturen von 1600°, ohne zu kristallisieren, vorübergehend auch starke Überlastungen bis 1700°. Während es in chemischer Beziehung den oben allgemein beschriebenen Reaktionen des Siliciumcarbids unterliegt, bedingt die außerordentlich dichte Struktur des Materials ein verändertes physikalisches Verhalten und erschwert den chemischen Angriff. Es dient daher wesentlich als Träger hoher Temperaturen, insbesondere als Erhitzungswiderstand in elektrischen Heizapparaten für industrielle, häusliche und Laboratoriumszwecke. Die große Mannigfaltigkeit der möglichen Formen erklärt sich daraus, daß die zu „silicierende" Kohle sich leicht bearbeiten läßt, und daß es gelungen ist, ein Lötmittel für Silundum zu finden; mit diesem lassen sich Rund- und Flachstäbe und andere Profile zu beliebigen Heizelementen und Körpern zusammensetzen. Für andere elektrische Erhitzungsvorrichtungen, sowie für Gasfeuerungen bilden Muffeln, Platten, Rohre und Tiegel aus Silundum einen wertvollen Bestandteil. Der Herstellungsprozeß erlaubt in jedem Stadium eine Unterbrechung, so daß auch bloße Überzüge auf einem inneren Kern von Kohle erzeugt werden können. Daneben ist Silundum als Elektrode zur Metallelektrolyse in mehreren Fällen mit Erfolg benutzt worden; Versuche über seine Verwendung in der Chloralkalielektrolyse sind noch nicht abgeschlossen.

Die ohnedies nur langsame Oxydation des heißen Siliciumcarbids an der Luft wird durch diese dichte Form noch mehr verzögert. Nach wochenlanger Benutzung bei höchsten Temperaturen beginnen die Körper zu kristallisieren, nur bei Überlastungen oberhalb 1700° zersetzen sie sich, indem ein feiner weißer Rauch entsteht: verdampfendes Silicium, das sich sofort oxydiert. Außer in den eigens dafür hergestellten Öfen kann Silundum auch in den entsprechenden Zonen des Carborundumofens erzeugt werden.

Sein Preis ist zurzeit noch ein Vielfaches desjenigen von Carborund, doch steht bei wachsendem Bedarf eine Herabsetzung desselben in Aussicht. Ein ähnlicher Körper besteht in der Helion-Lampe von H. C. Parker und W. G. Clark, die Siliciumdämpfe auf Kohleleuchtfäden einwirken lassen. Lebensdauer und Wirkungsgrad dieser Lampen sollen den Tantal- und Wolframlampen ebenbürtig sein; sie erzeugen schon bei tieferer Temperatur als diese ein Licht von sehr angenehmer Farbe.

C. *Siloxicon.* Über die Entstehung des Siloxicons ist S. 168 das Nötige gesagt worden. Möglicherweise ist es nur ein Gemenge von SiO,

unvollkommen reduziertem Quarz und C mit wechselnden Mengen SiC oder von SiO mit einem noch Si-armen Subsilicid des Kohlenstoffs. Seine Dichte wird zu 2,45 bis 2,75 angegeben. Ein ausschließlich auf dieses Produkt gerichteter Betrieb wird auch in Amerika nicht ausgeübt, obwohl Acheson auch darauf besondere Patente erhalten hat. Vielmehr gewinnt man es als Nebenprodukt im Carborundumofen und kann es in fast sämtlichen Anwendungen ebensogut durch amorphes Carborundum ersetzen. Es ist billiger, aber nicht so widerstandsfähig wie dieses. Wird es in feuchtem Zustande angemacht und in Formen gepreßt, so besitzt es die Fähigkeit zum Selbstabbinden und kann im Feuer zu harten Gefäßen, Ziegeln usw. gebrannt werden. Man hielt es anfänglich für unlöslich in geschmolzenem Eisen und für unangreifbar durch Sauerstoff, es verhält sich jedoch hierin ganz wie dichtes Carborundum und wird in seiner Widerstandsfähigkeit gegen ähnliche Einflüsse durch das jüngere Silundum wesentlich übertroffen. Bei zu hoher Steigerung der Temperatur, etwa 1900 bis 2000°, gibt es Silicium und Kohlenoxyd ab und geht in kristallisiertes Carbid über. Auch Siloxicon hat zur Herstellung von elektrischen Widerständen gedient, die meist, wie oben erwähnt, mit Bindemitteln und Zusätzen, z. B. Kaolin, Ton, Graphit, anderen Carbiden usw., geformt und gepreßt wurden. Sodann sind Zinkmuffeln, Tiegel und feuerfeste Steine daraus angefertigt worden, haben aber nur in beschränktem Maße Anwendung gefunden.

Das neuerdings technisch hergestellte Siliciummonoxyd tritt im Carborundumofen nur zufällig auf und kann daher hier keine gesonderte Behandlung beanspruchen.

Auszug aus der Literatur über Siliciumcarbid.

(E. M. I. = Electrochemical and Metallurgical Industry.)

A. Ältere geschichtliche Literatur.

1. Chemische Einzelheiten.

* Despretz, Compt. rend. **28**, 755; **29**, 720 (1849).
Colson, ebenda **92**, 1508 (1881); **94**, 1316 (1882).
Schützenberger, ebenda **114**, 1089 (1892).
Moissan, Der elektrische Ofen, S. 325 bis 329 u. a. m.
Derselbe, Compt. rend. **117**, 425 (1893).
E. M. I. **1**, 514 (Fitz-Gerald), 551 (Mabery) (1903).

2. Technische Entdeckung und Fabrikation des Carborundums.

Acheson, D. R.-P. Nr. 76629 vom 16. Oktober 1892.
Derselbe, D. R.-P. Nr. 85197 vom 27. Juni 1894.
Derselbe, Journal of the Franklin Institute **136**, 194 bis 203, 279 bis 289 (1893).

Borchers, Jahrb. der Elektrochemie 1, 236 (1895).
F. A. J. Fitz-Gerald, Journ. of the Franklin Institute 143, 81 bis 96 (1897).
* Mühlhäuser, Chem.-Ztg. 26, 336 und 807 (1902).
* Acheson, ebenda, S. 641.
3. Zusammenfassende Darstellungen.
C. A. Kohn, Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 863 bis 868 (1897).
Chandler, L'Electricien 22 [2], 297 (1901).
Nussbaum, Rev. gén. de Chimie pure et appl. 4, 149 (1901).
* J. W. Richards, E. M. I. 1, 50 bis 54 (1902).
Lang, Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 1903, p. 532.
E. Donath, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 51, 421 (1903).
F. A. J. Fitz-Gerald, Carborundum, deutsch von Huth, Halle 1904.

B. Neuere Veröffentlichungen.

1. Wissenschaftliche Fortschritte.
J. W. Richards, Transact. Amer. Electrochem. Soc. 2, 56 u. 57 (1902).
F. A. J. Fitz-Gerald, E. M. I. 2, 342 bis 345 (1904).
* Rohland, Chem.-Ztg. 28, 1092 (1904).
Albro (Potter), E. M. I. 3, 459 bis 463 (1905).
* Hahn u. Strutz, Metallurgie 3, 731 (1906).
* S. A. Tucker u. A. Lampen, Journ. Am. Chem. Soc. 28, 853 bis 858 (1906) (Temperatur).
Lampen, ebenda S. 851.
W. G. Mixter, Amer. Journ. Science (Silliman) (4) 24, 130 bis 140 (1907) (Wärmetönung).
Potter, Transact Amer. Electrochem. Soc. 11, 263 (1907); 12, 202 (1907).
Mott, ebenda 12, 241 (1907).
* R. S. Hutton u. H. C. Greenwood, Transact. of the British Chem. Soc. 93, 327, 1484, 1496, 2101 [nach E. M. I. 7, 120 (1909) (Temperatur)].
Hutton u. Petavel, Transact. Royal Soc. London [Ser. A.] 207, 421 bis 462.
* Threllfalls, Journ. Chem. Soc. (London) 93, 1333 bis 1356 (1908).
* C. A. Hansen, E. M. I. 7, 270, 358, 389, 466, 514 (1909).
* Carl Hering, ebenda, 400, 442, 473, 514 (1909).
* Wologdine u. Queneau, ebenda, 383 bis 389, 433 bis 436.
2. Technische Entwickelung.
Electrical World 41, 525 und 979 (1903) (Siloxicon).
Krell, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 591 (1904) (Siloxicon).
F. A. J. Fitz-Gerald, E. M. I. 4, 53 (1906) (Ofenbau).
F. J. Tone, U. S. A.-Pat. Nr. 800 515 (1906) (Mauerwerk).
Derselbe, Mineral Industry during 1906, 15, 95 bis 99 (1907).
Baraduc-Muller, Mémoires Soc. Ing. Civ. de France 61, 793 bis 843 (1908).
* Tone, U. S. P. Nr. 908 357 vom 29. Dez. 1908 (Vorheizung).
E. M. I. 7. 189 bis 192, Heft 5 (1909) (Neueste Entwickelung).
* W. Acheson Smith, U. S. A. P. Nr. 935 937 vom 5. Okt. 1909 (Wärmeökonomie).
Tone, U. S. A. P. Nr. 937 119 vom 19. Okt. 1909 (Lichtbogenofen).

C. Analytische Untersuchungsmethoden.

Mühlhäuser, Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, 564 bis 567 (1893).
Derselbe, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 105 bis 121 (1894).

Alberto Goetzl, Chem.-Ztg. **26**, 967 (1902).
F. A. J. Fitz-Gerald, E. M. I. **2**, 443 (1904).
G. Chesneau, Amer. Chem. analyt. appl. **13**, 85 bis 89 (1908). (Nach Chem. Zentralbl. 1908, I, 1490.)
S. W. Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 769 (1908).

D. Anwendungen, die nicht Schleifzwecken dienen.

F. Lührmann jr., Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 113 und 225 (1896); Stahl u. Eisen 1900, S. 207 (Desoxydation).
F. A. J. Fitz-Gerald, E. M. I. **2**, 442 (1904); **3**, 140 (1905) (feuerfestes Material).
Engels, D. R.-P. Nr. 118208 vom 12. Okt. 1899.
Derselbe, D. R.-P. Nr. 154536 vom 27. März 1901.
Jahrb. d. Elektrochem. **11**, 641, 693 (1904).
Bölling, D. R.-P. Nr. 188008 vom 22. Mai 1904.
Derselbe, D. R.-P. Nr. 183133 vom 24. Sept. 1905.
Derselbe, D. R.-P. Nr. 183134 vom 24. Sept. 1905.
Derselbe, D. R.-P. Nr. 204123 vom 24. März 1907 (Lötmittel für Silundum).
Derselbe, U. S. P. Nr. 801296 vom 10. Okt. 1905.
Derselbe, Chem.-Ztg. **32**, 1104 f. und 1166 f. (1908).
Becket, U. S. A. P. Nr. 838329 vom 25. Juni 1907 (Metallreduktion).
Derselbe, U. S. A. P. Nr. 876313 vom 14. Januar 1908 (Metallreduktion).
Venator, Stahl und Eisen **28**, 260 f. (1908).
George Egly, U. S. A. P. Nr. 866444.
Parker u. Clark, Helion-Lampe, U. S. A. P. Nr. 821017 und El. World **49**, 10 f., 5. Januar 1907.
Amberg, „Helios" 1909, Heft 27, S. 252 f. (Silundum).
Derselbe, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 725 ff. (1909) (Silundum).
Tucker, Electrochem. a. Met. Ind. **7**, 512 f. (1909) (Silundum).

Künstlicher Graphit.

Von Dr.-Ing. **R. Amberg** (Duisburg).

Die Erfahrungen, die man bei der Fabrikation des Carborundums gemacht hatte, ließen sich in der Folge zur elektrothermischen Herstellung weiterer Produkte benutzen: Bei tiefer gehaltener Temperatur und unvollständiger Reaktion läßt sich geschmolzenes Silicium gewinnen, bei höherer Temperatur und längerer Erhitzung entsteht Graphit, indem sich das Silicium aus dem Carbid verflüchtigt. Die mannigfaltige Verwendbarkeit des Widerstandsofens ergibt sich auch daraus, daß nach den Angaben von Richards eine Veränderung der erfahrungsgemäß günstigsten Energiezufuhr bei der Carborundfabrikation um nur 3 Proz. nach oben oder unten schon einen erheblichen Einfluß auf die Ausbeute ausübt.

Es ist leichter, Graphit darzustellen, als eine wissenschaftlich exakte, umfassende Definition dieses Körpers zu geben. Die Eigenschaften, welche eine mehr oder weniger genaue Unterscheidung des Graphits von sogenannter amorpher Kohle und der einzelnen Graphitsorten untereinander ermöglichen, müssen hier als bekannt vorausgesetzt werden. Die metallisch glänzende, grau bis silberweiß gefärbte Modifikation des Kohlenstoffs von der spez. Dichte 1,9 bis 2,3, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln aufquillt oder nicht und unlösliche Graphitsäure bildet, wird jedermann als Graphit ansprechen. Schwieriger wird die Unterscheidung schon bei mattschwarz aussehenden Produkten, die eine gewisse Löslichkeit besitzen, aber gleichfalls noch eine Graphitsäure liefern (amorpher Graphit), und völlig verwischt ist die Grenze bei jenen aus Kohlenwasserstoffen künstlich dargestellten schwarzen Kohlenpulvern, die ihren chemischen Reaktionen nach ebenfalls als Graphit zu betrachten sind. Der eigentliche künstliche Graphit ist auch nur schwer vom natürlichen zu unterscheiden. Ein Gehalt des letzteren an Glimmer ist zwar in vielen Fällen, aber nicht immer maßgebend, nur ist nach Donath die Abwesenheit von Stickstoff, der bisher noch in jedem natürlichen Graphit gefunden wurde, charakteristisch für den künstlichen. Auch Wasserstoff findet sich fast stets in den natürlichen, niemals in den aus dem elektrischen Ofen hervorgehenden Graphiten.

Obgleich der durch Dissoziation von Carborundum entstehende Graphit die Kristallform des ersteren beibehält, eine Art von Pseudomorphose, ist er seinen Eigenschaften gemäß nach der bisherigen Klassifikation zu den amorphen Graphiten zu zählen. Hieraus geht schon hervor, daß die alte Einteilung nicht mehr haltbar ist. Bezüglich der häufigen Erörterung dieser Formfrage muß auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden.

Graphit wird zu vielerlei Zwecken verwendet, seit alters schon zur „Bleistift"-Fabrikation und als Maler- und Anstrichfarbe, geringere Sorten als Ofenschwärze, ferner für die Herstellung von Tiegeln für Metallschmelzen. Er ist ein unentbehrliches Hilfsmittel der Elektrotechnik in der Form von leitendem Pulver, das zum Ausfüllen von Zwischenräumen und zur Herstellung von Leitungsverbindungen dient, wie in der Form von Dynamobürsten, fest gebrannten Elektroden, als leitender Überzug in der Galvanoplastik und als Füllmaterial für Trockenelemente. Ständig sich erweiternde Aufnahme findet auch die Graphitschmierung für schnell laufende Maschinen. Fitz-Gerald hat empfohlen, Sprengkörper dünn damit zu überziehen, um dadurch elektrostatische Ladungen jederzeit sofort abzuleiten.

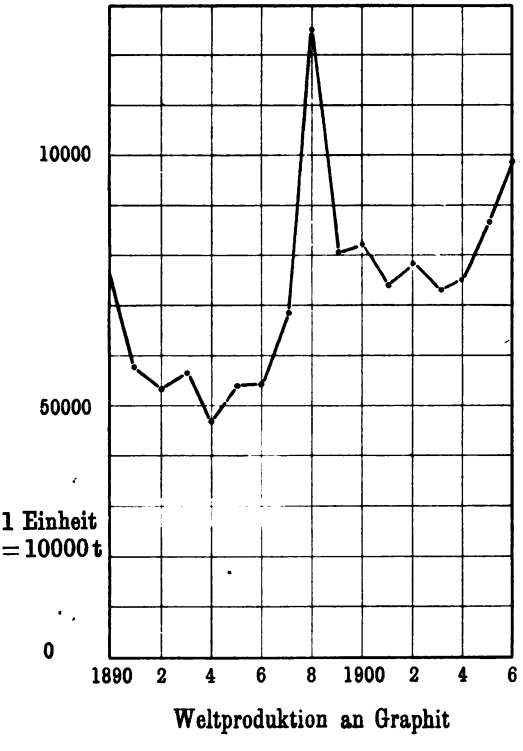
Die gesamte Weltproduktion betrug (s. Fig. 62):

	Tonnen		Tonnen
1890	73 751	1899	80 962
1891	57 220	1900	81 938
1892	54 280	1901	74 688
1893	55 810	1902	78 371
1894	46 951	1903	73 436
1895	53 955	1904	76 143
1896	55 356	1905	87 010
1897	69 163	1906	98 872
1898	125 006		

An dieser Produktion sind in weit überwiegendem Maße Österreich und Ceylon mit je etwa $^2/_5$ beteiligt, nächst ihnen Italien mit $^1/_9$, dann Deutschland und die übrigen Länder. Den größten Verbraucher bilden die Vereinigten Staaten mit 30 bis 35 Proz. der Erzeugung, fast ebensoviel verbraucht Deutschland. Die oben erwähnten Verwendungsmöglichkeiten verteilen sich in sehr ungleicher Weise auf den wirklichen Verbrauch. Die Bleistiftfabrikation nimmt nur etwa 4 Proz. der gesamten Graphiterzeugung auf, die stärksten Verbraucher sind die Elektrizitätsindustrie für Mikrophonkohlen, Dynamobürsten, Kohlenstifte und Elektroden und die metallurgische Industrie für Schmelztiegel. Die allgemeinere Verwendung von Graphit ist in beständigem Wachsen begriffen, und eine bedeutende Entwickelung steht dieser Industrie noch bevor.

Acheson zeigte, daß es möglich ist, mit Hilfe elektrischer Erhitzung einen Graphit von so hoher Reinheit zu einem solchen Preise herzustellen, daß er dem bergmännisch gewonnenen erfolgreichen Wettbewerb bereiten kann. Zwar bestehen eine ganze Reihe von anderen Verfahren, nach denen sich Graphit darstellen läßt, sie werden aber entweder überhaupt nicht angewandt oder nur zur Herstellung kleinerer Gegenstände und zur oberflächlichen Umwandlung von Kohlekörpern in Graphit. Die „International Acheson Graphite Company" in Niagara Falls ist bisher die einzige Gesellschaft geblieben, welche künstlichen Graphit als Massenprodukt erzeugt.

Fig. 62.



Weltproduktion an Graphit

Das Verfahren von Acheson beruht chemisch darauf, daß die Carbide des Siliciums und einer größeren Zahl von Metallen sich bei Überschreitung ihrer Bildungstemperatur und längerer Erhitzung wieder zersetzen. Damit läßt sich jede amorphe Kohle in Graphit überführen, entsprechend der Gleichung

$$SiC \rightleftarrows C_{gr} + Si.$$

Da auch der Kern des Carborundumofens nach dem Öffnen des letzteren regelmäßig graphitiert war, so fand man bald, daß die Mischung nicht so viel Metall zu enthalten brauchte, wie zur Überführung des gesamten Kohlenstoffes in Carbid nötig gewesen wäre, sondern daß eine geringe Menge eines Zusatzes genügt, um eine große Menge Kohle in Graphit zu verwandeln. Daß aber ein gewisser Zusatz im technischen Prozeß erforderlich ist, ging daraus hervor, daß ein Kern, der einmal graphitiert war, bei öfter wiederholtem Erhitzen seinen Graphitgehalt nicht weiter vermehrte. Die Zusätze waren verflüchtigt, und ohne sie konnte sich bei dieser Temperatur kein Graphit bilden. Die große Zahl von Patenten von Acheson kommt immer auf den obigen Gedanken hinaus; die einzelnen Beschreibungen variieren nur hinsichtlich der Art der benutzten Kohle,

der Art der Verwendung und Mischung, sowie des Zusatzes und nach der Methode der elektrischen Erhitzung.

Versuche von Despretz, Berthellot und Moissan haben dargetan, daß alle Arten Kohlenstoff durch genügend langes und hohes Erhitzen auch ohne Zusätze in Graphit, die beständigste Modifikation des Kohlenstoffes, übergeführt werden.

Borchers in Verbindung mit Mögenburg und Weckbecker zeigte dann, daß eine ganze Anzahl von Metalloxyden die Graphitbildung befördern, von Eisen, Mangan und Aluminium das Eisen am wenigsten, das Aluminium am stärksten. Zusätze vom Aluminiumoxyd setzen die Temperatur der beginnenden Graphitbildung herab; sie liegt um so tiefer, je mehr von diesen Oxyden (zwischen 5 und 30 Proz.) zugesetzt ist. Mit anderen Worten: die Geschwindigkeit der Umwandlung wächst im gleichen Sinne mit der Temperatur und der Menge des Zusatzes. Magnesiumoxyd dagegen, welches bei direkter Reduktion mit Kohle kein Carbid bildet, ist auch für die Graphitbildung unwirksam.

Beim Übergang von amorpher Kohle in Graphit treten pro Mol 96 cal. aus. Weckbecker beobachtete Temperaturen von 1900 bis 2400°, was weit besser mit den neueren Messungen über die Bildung und Zersetzung der Carbide übereinstimmt als die von amerikanischer Seite herrührende Angabe, daß die Kohle im Acheson-Ofen vor dem Übergang in Graphit 4000° warm sei.

Die Umwandlung amorpher Kohle nach Acheson ist also eine rein katalytische Reaktion, insofern als ihr Ablauf durch die Gegenwart eines Stoffes beschleunigt wird, dessen Menge zu dem reagierenden Stoffe in keinem stöchiometrischen Verhältnisse steht, und der im Endprodukt nicht auftritt. Der besondere Fall dieser Katalyse besteht einmal darin, daß sich ein einzelnes Element in eine allotrope Form umwandelt, und ferner darin, daß der Katalysator meist erst im Reaktionsgemisch erzeugt wird. An Stelle der Metalle setzt nämlich Acheson Oxyde zu, die zunächst eine Reduktion erleiden. Die Erhitzung kann so lange fortgesetzt werden, daß praktisch ein reiner Kohlenstoff daraus hervorgeht; aus einem Anthrazit mit über 5 Proz. Asche wurde z. B. ein Graphit mit nur 0,03 Proz. anderen Körpern als Kohlenstoff erhalten. Für die meisten technischen Zwecke ist jedoch eine so weit gehende Raffination nicht immer erforderlich. Ob nun dabei eine langsame Erhitzung stattfindet, sodaß die sich bildenden Carbide längere Zeit beständig bleiben, oder ob Metalldämpfe bei hoher Temperatur mit solcher Geschwindigkeit einwirken, daß sich die Bildung von Carbid oder eine andere Zwischenreaktion nicht beobachten läßt, ist für die Erklärung der Reaktion unerheblich. Betrachtet man sie von den oben dargelegten Gesichtspunkten aus, so erübrigen sich die langatmigen Auseinandersetzungen des Erfinders, die in fast jeder die Materialien betreffenden Patentschrift wiederkehren.

Die Öfen.

Zur Ausführung des Prozesses wurden die Widerstandsöfen mit nur geringen Abänderungen aus der Carborundfabrikation übernommen. In dem Betriebe der letzteren wurden auch die ersten Tonnen Graphit erzeugt. Der größeren Leitfähigkeit der ganzen Ofenbeschickung entsprechend wählte man den Kern dünner und gab den Öfen bei kleinerem Querschnitt eine gestrecktere Form. Auch hier ging man mit steigender Produktion zu einer Vergrößerung der Ofeneinheiten über, zweckmäßigerweise jedoch nicht über 1000 PS hinaus. Noch 1896 stand ein Ofen von 100 KW in Betrieb; sein Kern war 2,13 m lang und maß 0,1 m Durchmesser, er nahm anfänglich bei 650 Volt 50 Amp. auf und verringerte dann seinen Widerstand, bis er auf eine Spannung von 100 Volt und 1000 Amp. kam. Ein Teil der 1000-PS-Öfen ist etwa 9,15 m lang und wechselt in der Breite der Beschickung zwischen 35 und 75 cm je nach der Charge; nach ihr richtet sich auch die Tiefe des Ofens. Die Elektroden sind in derselben Weise eingebaut wie diejenigen der Carborundumöfen. Der Trog aus feuerfesten Steinen ist durch eine 2,5 cm dicke Schicht aus Siliciumcarbid gegen das Abschmelzen geschützt. Dies ist einer der wenigen Fälle, in welchen man von dem Prinzip, die Ofenwände durch die reagierenden Stoffe selbst zu bilden, abweichen muß, da die Kohle zu viel Strom seitlich ableiten würde.

Fabrikation.

Neben dem losen Graphit, der in Schuppen, Flocken oder Pulver entfällt, bilden ein nicht minder wichtiges Erzeugnis der International Graphite Co. die graphitierten Elektroden, welche in der ganzen elektrochemischen und elektrometallurgischen Technik wegen ihrer Reinheit und Haltbarkeit geschätzt sind. Nur ihr verhältnismäßig hoher Preis steht der allseitigen Einführung im Wege. 1902 wird noch berichtet, daß die Tonne Graphitelektroden 2000 Frcs., andere gebrannte Elektroden nur 800 Frcs. kosten. Heute ist das entsprechende Verhältnis etwa 800:300. Den beiden genannten Produkten passen sich die Hauptarbeitsmethoden der Gesellschaft an.

Loser Graphit: Die Öfen, in denen die marktgängige Ware an Graphit erzeugt wird, arbeiten heute mit rund 1000 (amerik.) PS und besitzen die oben angegebenen Dimensionen. In diese Öfen wird der pennsylvanische Anthrazit mit einem Aschengehalt von 5 bis 15 Proz. eingebracht und rund um den Kern aufgeschichtet. Er enthält in dieser Asche eine für die Umwandlung genügend große Menge von Metalloxyden. Der Anthrazit ist auf etwa Reisgröße zerkleinert und wird mit einer Mischung von Sand und Koks im Verhältnis der Carborundumcharge oder mit Mischung aus dieser und amorphem Car-

borundum bedeckt und dadurch gegen Verbrennen und Wärmeverluste geschützt. Der Kern wurde zeitweise aus Kohlestäben gebildet, doch hat sich ein sicherer Betrieb auch hier am besten mit stark graphitiertem, gekörntem Koks durchführen lassen. Der Durchmesser des Kerns wird so gewählt, daß der Ofen z. B. in kaltem Zustande gleich nach dem Einschalten mit 210 Volt 1400 Amp. aufnimmt. Der Widerstand sinkt dann so weit, daß die Stromgrößen etwa nach 5 Stunden 200 Volt, 3600 Amp., nach 15 Stunden 87 Volt, 8500 Amp. und nach 24 Stunden 80 Volt und über 9000 Amp. betragen. Der Betrieb dauert 12 bis 18, zuweilen auch 20 bis 24 Stunden. Neuerdings patentiert Acheson ein Verfahren, die Öfen 30 bis 36 Stunden oder noch länger zu betreiben und dadurch die umhüllende Schicht von Siliciumcarbid so fest und zusammenhängend zu machen, daß der Graphit während des Abbaues nicht mehr durch harte Carbidteilchen verunreinigt werden kann. Die früher dünne Schicht der Mischung von Sand und Kohle erhält zu diesem Zweck eine Dicke von mindestens dem halben Durchmesser der zu graphitierenden Kohlencharge. Nach dem Einschalten des Ofens — Stromzuführung und Reguliervorrichtung wurden ebenfalls aus der Carborundfabrikation übernommen — vergast zunächst alles Flüchtige. Die Gase werden angezündet und brennen mit gelber Flamme. Bald macht diese der bekannten blauen Kohlenoxydflamme Platz, ein Zeichen, daß nunmehr die Reduktion von Oxyden, d. h. die Bildung der Katalysatoren, stattfindet, hier Eisen, Aluminium und Silicium. Gleichzeitig können sich schon Carbide bilden, mit weiter steigender Temperatur werden letztere zersetzt. Dies kündigt sich durch erneute Gelbfärbung der Flammen und Nachlassen ihres Druckes an. Die Farbe ist aber diesmal eine andere und rührt von verbrennenden Metall- und Siliciumdämpfen her.

Bei genau vorgeschriebenem Aschengehalt des Endproduktes werden kolorimetrische Kohlenstoffproben ausgeführt, nach deren Ergebnis man den Ofen ausschaltet oder weiterbetreibt, bis der Graphit die gewünschte Zusammensetzung besitzt. An durchschnittlicher Handelsware erzeugt dieser Ofen in 24 Stunden 6000 kg Graphit mit unter 10 Proz. an nichtgraphitischen Bestandteilen, an reineren Sorten entsprechend weniger.

Entsprechend den großen Unterschieden in der Beschaffenheit sind auch die Erzeugnisse aus den einzelnen Koks-, Steinkohlen- und Holzkohlenarten durchaus voneinander verschieden. Die obenerwähnte Verwendung einer ganz bestimmten Sorte von Anthrazit ist das Ergebnis vieler Versuche. Der daraus hergestellte Graphit reicht für die meisten Zwecke, wie Tiegelfabrikation und Herstellung elektrisch gut leitender Körper, aus; er ist, was insbesondere für den erstgenannten Zweck von höchster Wichtigkeit ist, vollständig frei von Schwefel und enthält höchstens 10 Proz. Aschenbestandteile, die auch den durchschnittlichen Reinheitsgrad des natürlichen Graphits nach dem Raffinieren darstellen. Man kann jedoch durch längeres Erhitzen auch hier die Ver-

unreinigungen weiter entfernen. Dieses Verfahren ist billiger und gründlicher als die an die Windseparation sonst anschließende chemische Reinigung. Für feinere Qualitäten wird der viel reinere Petroleumkoks, zuweilen auch Holzkohle verwendet. Diesen werden, da sie in ihren geringen Aschengehalten keine genügende Menge des Katalysators besitzen, 3 bis 5 Proz. Eisenoxyd beigemengt, man gelangt damit leicht auf einen Aschengehalt des Graphits von etwa 2 Proz. und bei weiterer Erhitzung auf 0,5 und 0,1 Proz. Trotz der annähernden Feststellungen von Mögenburg (s. S. 198 und 208) benutzt man Eisenoxyd, da auch die Qualität von dem angewandten Mittel abhängig ist. Nach eigenen Versuchen besitzt z. B. der Borgraphit ganz besondere Eigenschaften, so daß man denselben trotz der erforderlichen großen Menge Borsäureanhydrid für gewisse Zwecke darstellt. Der aus Petroleumkoks erhaltene Graphit ist etwas heller glänzend und noch weicher als der aus Anthrazit erzeugte. Das Endprodukt entsteht immer in der Form lockerer Massen und zusammengebackener, aber zum Teil wieder zerklüfteter Klumpen. Diese werden aus dem Ofen genommen, nachdem er genügend abgekühlt und von der umgebenden Schicht amorphen Carborundums sorgfältig befreit worden ist. Elektrische Krane befördern die eisernen Mulden, in welche der Graphit aus den Öfen gefüllt wird, nach einem Ende des Ofenraumes; von hier aus führt ihn eine Transportvorrichtung in große Stahlbehälter. Diese geben den Graphit wieder an Rohrmühlen ab, die ihn zu feinem Pulver zerkleinern. Er ist dann für viele Zwecke schon verwendungsbereit, für andere wird das feine Pulver noch einer Windseparation zur Abscheidung etwaiger härterer Graphitteilchen und Fremdkörper unterworfen und im Anschluß daran gleich durch mechanische Vorrichtungen in Fässer oder Säcke gefüllt.

Seit einigen Jahren liefert die Int. Graphit Co. eine besondere Qualität als „Nr. 1340", die sich infolge ihrer ölig-fettigen Beschaffenheit gut als Schmiermittel eignet. Für diese Marke wird eine Reinheit von 99 Proz. garantiert, sie enthält in der Regel nahe an 99,80 Proz. Kohlenstoff. Um diesem Produkt den Ruf des reinsten und besten existierenden Graphits zu wahren, wird bei seiner Herstellung eine außerordentliche Wachsamkeit entfaltet; sie erstreckt sich nicht nur auf die Auswahl des Rohmaterials, auf Bau und Betrieb, sowie die Art der Abkühlung des Ofens, sondern ganz besonders auf seinen Abbau. Vier ausgesuchte Leute werden hiermit betraut. Einer von ihnen ist mit einem langen und breiten Messer versehen und teilt den Ofen, dessen Seitenmauern vorher entfernt sind, in eine Anzahl Abschnitte ein; ein anderer stellt große galvanisierte Behälter, die gut gereinigt und mit Deckeln verschlossen sind, nach diesen Abteilungen numeriert auf dem Rande des Ofens auf; seine weitere Aufgabe besteht ausschließlich darin, den Deckel zu öffnen und zu schließen, wenn die beiden übrigen, mit Schaufeln schnell und sauber arbeitenden Leute

den Graphit einfüllen. Auf diese Weise wird nach Möglichkeit das Hineinfallen jeder Art von Staub vermieden. Gleichzeitig sorgt der erste Mann mit seinem Instrument für die Fernhaltung von Fremdkörpern beim Entleeren des Ofens und zeigt die jedesmal abzubauenden Stellen an. Das so gewonnene Rohprodukt wird in einem besonderen Mahlraume zu grobem Pulver zerkleinert, in einem Konzentrator von etwaigem harten Graphit befreit und in Kannen von 50 bis 100 kg Inhalt gesammelt. Aus jeder Kanne gelangt ein Muster ins Laboratorium, und nur wenn dieses weniger als 1 Proz. Asche und die letztere nach Ausweis der mikroskopischen Untersuchung keine groben Partikel enthält, geht die betreffende Kanne in die nächste Fabrikationsabteilung. Hier wird der Graphit zu einem äußerst feinen Pulver zerrieben und hat damit seinen marktfähigen Zustand erhalten. Nochmals wird aus jedem Faß eine Probe gezogen, und wenn diese zweite Analyse das Ergebnis der ersten bestätigt hat, wird das Faß für den Versand frei gegeben.

Graphit-Emulsion. Der neueste Fortschritt der J. A. G. C., der wiederum auf einer Erfindung Achesons beruht, besteht in der Erzeugung eines annähernd kolloidalen, seiner Natur nach noch wenig bekannten Zustandes des Graphits, der im Wasser und Öl in feinster Verteilung lange Zeit erhalten bleibt. Er wird durch eine einfache Behandlung des fettigen Graphits mit Wasser, Gerbsäure und Ammoniak erzielt, über die noch keine näheren Angaben in die Öffentlichkeit gedrungen sind. Die wässerige Suspension führt den Namen Aquadag (Dag = Deflocculated Acheson Graphite); sie dient schon seit 2 Jahren als rostsicherer Anstrich von Eisen und Stahl und als Schmiermittel, das sich unter anderem auch in Tropfölern benutzen läßt. Noch erheblich gesteigert wurde die Verwendbarkeit als Schmiermittel, nachdem es gelungen war, die feine Verteilung des Graphits auch in Öl herzustellen. An Automobilen angestellte Versuche mit diesem Mittel, das entsprechend den Namen Oildag führt, haben eine Ersparnis an Öl von 50 Proz. ergeben; dabei wird die Lagerreibung vermindert und der Zerstörung von Ventilen weitgehend vorgebeugt. Die Herstellung dieser Materialien ist einer hierfür gegründeten Gesellschaft übertragen worden.

Geformte Graphitkörper. Die Anfertigung bestimmt geformter Gegenstände, wesentlich von Elektroden, bildet die schwierigere und zu Zeiten lohnendere Seite des Achesonschen Unternehmens. Der Vorgang ist zwar im Prinzip genau derselbe wie der oben geschilderte, nur werden meist reinere Ausgangsprodukte verwendet, deren weitere Behandlung eine entsprechend höhere Sorgfalt erfordert. Die Kohlekörper werden aus feinpulverigem Petroleumkoks geformt, und der Mischung mit Teer bzw. Pech wird das graphitbildende Oxyd beigegeben. Die Körper werden dann ähnlich wie bei der sonst üblichen Herstellung von Elektroden gestampft oder einem hohen Druck ausgesetzt. Nach dem Trocknen

und in der Regel auch „Vorbrennen“ gelangen sie in einen elektrischen Ofen. Es bedurfte vieler Erfahrung, bis die richtige Art der Erhitzung ermittelt war. Bei zu schwacher Erhitzung bleibt im Innern der Körper noch amorphe Kohle, so daß die Leitfähigkeit nicht den Erwartungen entspricht, bei zu starker Erhitzung wird der Graphit so dicht, daß er beim Abkühlen oder beim späteren Gebrauch rissig werden und zerspringen kann. Auch darf die Erhitzung nicht zu sprungweise, sondern sie muß gleichmäßig und allmählich durch das ganze Stück erfolgen, da sonst Gase, die sich etwa im Innern entwickeln, außen schon eine geschlossene Hülle vorfinden und diese dann sprengen. Auch die Natur und die Menge des Katalysators sind mitbestimmend für die Art der Erhitzung. Es hat sich als unzweckmäßig erwiesen, die Kohlestäbe, -Platten usw. in der Längsrichtung des Ofens anzuordnen, weil einmal der Widerstand des Ofens zu schnell sinkt und andererseits parallel liegende Stücke häufig eine ungleiche Energieaufnahme erfahren. Man legt sie daher quer zur Längsrichtung des Ofens, der je nach ihrer Länge eine verschiedene Breite erhält, und packt zwischen die einzelnen Stücke immer eine dünne Schicht von Kohlepulver. In dieser findet dann infolge ihres höheren Widerstandes der größere Teil der Wärmeentwickelung statt. Elektroden von rechteckigem Querschnitt bilden so einzelne parallelepipedische Pakete, die voneinander wieder durch Schichten von Kohlepulver getrennt sind; Elektroden von rundem Querschnitt werden reihenweise gegeneinander versetzt zu einem großen Paket in derselben Weise aufgeschichtet; auf allen Seiten werden die Elektroden nochmals mit pulveriger Widerstandskohle umgeben, und der ganze Inhalt wird mit Carborundmasse zugedeckt. Die fertig gebrannten Graphitelektroden enthalten 0,8 bis 0,1 Proz. Asche, welche aus Siliciumcarbid, Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde besteht. Aus lockerem Graphit lassen sich durch nachheriges Formen und Brennen keine derart wertvollen Körper erzeugen. Der Prozeß besitzt eine gewisse Analogie mit dem unter dem Kapitel Siliciumcarbid besprochenen Verfahren der Herstellung von Silundum, das auch im Vergleich mit dem in individuellen Kristallen ausgebildeten Carborundum eine größere mechanische Festigkeit und Leitfähigkeit besitzt. Die Leitfähigkeit der Elektroden erfährt durch das Graphitieren rund eine Vervierfachung, wenn wir als Widerstandswerte für Kohlenelektroden je nach ihrer Größe 0,0033 bis 0,0075 Ohm, für Graphitelektroden 0,0008 bis 0,0020 Ohm pro cm^2 Querschnitt und 1 cm Länge annehmen. Widerstände der verschiedensten Sorten Kohle sind unter anderem aus Zellner, Künstliche Kohlen, zu ersehen. (Berlin, J. Springer, 1903.)

Ein 1000pferdiger Ofen zum Graphitieren von Elektroden hat z. B. in einem Falle zwischen den Elektroden eine Länge von 4,8 bis 4,9 m und eine Breite von 0,50 m bei gleicher Tiefe. Diese Abmessungen sind aber mit Form und Größe, sowie mit der Art des Aufbaues des Brenngutes veränderlich.

Ofenleistungen.

Die Öfen für die Umwandlung loser Kohle erzeugen in 20 bis 24 Stunden mit 1000 PS durchschnittlich 6000 kg Graphit, der höchstens etwa 2 Proz. löslicher Kohle enthält, diejenigen für geformte Gegenstände verarbeiten in der gleichen Zeit 3 bis $3^1/_2$ Tonnen. Während noch 1902 die größte Länge der herstellbaren Stücke 90 cm bei 13,5 × 13,5 cm Querschnitt betrug, sind Stücke von 120 cm Länge und 20 cm Durchmesser heute schon waggonweise sofort vom Lager lieferbar, und 150 cm lange Elektroden dürften binnen kurzem erhältlich sein. Eigentümlich ist nur die Langmut des amerikanischen Patentamtes, das noch am 1. Juni 1909 an Acheson einen Schutz auf genau denselben Gedanken erteilte, der vor 13 Jahren zum ersten Male von ihm geschützt wurde und schon damals nicht mehr neu war. U. S. P. Nr. 12964 betrifft die Darstellung von Graphit aus Petroleumkoks, der in der Form von feinem Pulver bis zu faustgroßen Stücken gleichzeitig verwendet wird; nur müssen in diesem Fall die groben Stücke allseitig von feinem Pulver umgeben sein. 5 Proz. Eisenoxyd wird in der Masse verstreut oder ihr roh beigemengt, und Kohlestäbe dienen als Kern zur Einleitung des Erhitzens.

Preise. Der Aufwand an elektrischer Energie für die Gewichtseinheit Graphit ist, wie aus der vorhergehenden Darstellung folgt, je nach der erzeugten Qualität sehr verschieden, so daß sich keine feste Zahl dafür angeben läßt. Mit den Preisen verhält es sich entsprechend. Für die einzelnen Sorten losen Graphits werden 0,80 bis 0,32 ℳ pro Kilogramm bezahlt. Für die geformten und graphitierten Elektroden 1,20 bis 0,79 pro Kilogramm. Zum Vergleich sei angeführt, daß auf gewöhnliche Art gebrannte Elektroden für elektrometallurgische Zwecke 0,30 bis 0,40 ℳ pro Kilogramm kosten und daß große Verbraucher, die sich den Ersatz im eigenen Betriebe schaffen, auf erheblich niedrigere Werte kommen.

Wie günstig die Bedingungen für die Entwickelung der Intern. A. Graph. Co. liegen, geht aus der enormen Einfuhr an unverarbeitetem natürlichen Graphit in die Vereinigten Staaten von 1897 bis 1902 hervor. Unterdessen konnte die Produktion an künstlichem Graphit fortgesetzt steigen, und dies um so mehr, nachdem man gelernt hatte, gerade die wertvollen, weichen Sorten zu einem wettbewerbsfähigen Preise zu erzeugen. Nach 1902 beginnt dann die Einfuhr überhaupt zu sinken.

Einfuhr an unverarbeitetem Graphit in die Vereinigten Staaten:

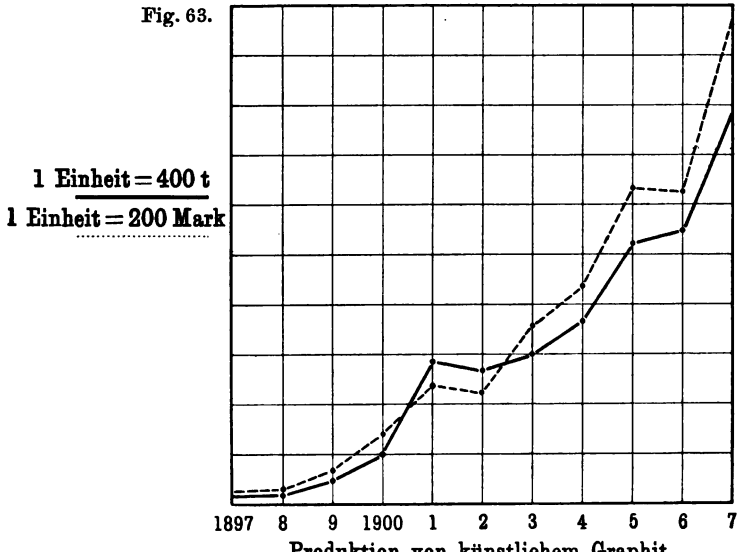
	Tonnen	1000 ℳ		Tonnen	1000 ℳ
1897	8 533	1 084	1900	14 417	5 560
1898	13 482	2 974	1901	14 325	3 580
1899	30 793	7 963	1902	18 201	6 674

Die gesamte Produktion an künstlichem Graphit, der fast ausschließlich von der Acheson-Gesellschaft geliefert wird, betrug (s. Fig. 63):

	Meter-Tonnen	1000 ℳ	Pfennig pro Kilogramm		Meter-Tonnen	1000 ℳ	Pfennig pro Kilogramm
1897 . .	73	40	55	1903 . .	1 190	715	60
1898 . .	84	46	55	1904 . .	1 473	871	59
1899 . .	184	129	70	1905 . .	2 085	1 256	60
1900 . .	392	275	70	1906 . .	2 205	1 251	57
1901 . .	1 130	476	42	1907 . .	3 140	1 935	62
1902 . .	1 070	443	41	1908 . .	3 350	2 111	63

Diese Zahlen stellen die Produktion an künstlichem Graphit als Summe des losen Pulvers und der geformten Körper dar, so daß der Preis pro Kilogramm in der letzten Spalte weiter keine Bedeutung

Fig. 63.



Produktion von künstlichem Graphit.

besitzt, als daß er erkennen läßt, ob mehr loser Graphit oder mehr Elektroden hergestellt worden sind. So war z. B. 1899/1900 die Nachfrage nach Elektroden sehr groß, 1901/02 war sie, da weniger neue Anlagen in elektrochemischen Werken errichtet wurden, wieder geringer, dafür wurde um so mehr flockiger Graphit fabriziert. 1902 z. B. verteilte sich die in der Tabelle angegebene Zahl auf 400 Tonnen Elektroden und 670 Tonnen körniges und pulveriges Material. 1904 wurde die Anlage auf 3000 PS vergrößert, und zurzeit baut man sie auf 4000 PS aus. 22 Öfen stehen für diese Energie in einem Raume von 30 × 70 m Grundfläche zur Verfügung.

Die Graphitelektroden haben sich sowohl in der wässerigen Elektrolyse als auch für elektrothermische Zwecke bewährt. Ihre Wärme-

leitfähigkeit wächst zwar in ungefähr gleichem Maße wie die elektrische, jedoch wird die Wärmeableitung deshalb nicht stärker verlustbringend, weil der Querschnitt wiederum so viel geringer sein darf. (Vgl. hierzu die S. 208 erwähnten neueren Arbeiten.) Ihr Abbrand ist wesentlich geringer: unter gleichen Bedingungen verbrennt amorphe Kohle bei 370°, Graphit erst bei 660°. Während gewöhnliche Kohleelektroden durch intensiveres Pressen und Brennen zwar besser leitend, aber immer spröder und schwerer bearbeitbar werden, bleiben die Graphitelektroden trotz zunehmender Dichte weich und leicht schneid- und feilbar. Man kann sie daher auch bis auf kleine Reste verbrauchen, Schraubengewinde daran anbringen und sie an neue Elektroden ansetzen. Neuerdings hat man mit Erfolg Elektroden für Lichtbogenöfen aus graphitierten und amorphen Kohlekörpern zusammengesetzt. Graphitanoden in wässeriger Lösung werden von starken Säuren zwar ebenso angegriffen wie amorphe Kohle, in chlorhaltigen Flüssigkeiten jedoch und stark alkalischen Elektrolyten sind sie den letzteren weit überlegen. Daher werden sie in großem Maße zur Nickelgewinnung aus Nickelchlorürlösung und zur Abscheidung des Goldes aus Kaliumgoldcyanidlösungen verwendet, in denen Kohle gar nicht zu gebrauchen war und eiserne Anoden unliebsame Störungen hervorriefen. Gegen Sauerstoff in wässeriger Lösung verhält sich der Graphit bedeutend widerstandsfähiger als Kohle, er bildet neben geringen Mengen gasförmig entweichender Kohlensäure (nach 15stündiger Elektrolyse von Chlornatrium enthielt das Chlor erst 1,8 Proz. CO_2) nur unlösliche Graphitsäure und verunreinigt daher den Elektrolyten nicht; amorphe Kohle ruft durch die Bildung kompliziert zusammengesetzter organischer Verbindungen die bekannten gelb- bis tiefbraunen Färbungen hervor. Die Graphitelektroden haben sich daher in der Elektrolyse der Chloralkalien als höchst wertvoll erwiesen; bei der Herstellung von Bleichflüssigkeiten sind sie geradezu unentbehrlich geworden, denn sie scheinen dort ähnlich wie die Metalle spezifische Wirkungen in ihrer Oberfläche auszuüben, die Verfasser mit Elektroden eines chemisch anderen Körpers von mindestens der gleichen Unangreifbarkeit nicht zu erzielen vermochte.

Kontinuierlicher Ofen. Von Acheson ist ferner eine Art Schachtofen patentiert worden, der bei nur 50 cm Elektrodenabstand eine ununterbrochene Darstellung von Graphit mit einem Strom von 37 500 Amp. bei 12 Volt ermöglichen sollte. Das Rohmaterial wurde durch einen Aufgabetrichter zwischen die Elektroden geschüttet und das fertige Produkt durch eine Transportschnecke fortgeschaufelt. Es ist nicht bekannt geworden, daß dieser Ofen Verwendung gefunden habe.

Andere Verfahren.

Verfahren, welche den elektrothermisch erzeugten Graphit durch chemische Operationen reinigen müssen, verbieten sich von selbst, weil es dann heute noch ökonomischer ist, gleich den natürlich gefundenen

Graphit in Bearbeitung zu nehmen. Das gleiche gilt für die Versuche, den aus geschmolzenen Metallen abgeschiedenen Graphit technisch zu gewinnen. Zahlreiche Patentinhaber haben ihre Kräfte nach diesen Richtungen hin vergeudet.

Ein Verfahren von Girard und Street bedarf jedoch der Erwähnung, obgleich die Patentschrift selbst von der falschen Voraussetzung ausgeht, daß die Kohle schmelze oder sich verflüchtige. Nach diesem Verfahren werden Kohlestäbe durch einen Lichtbogen hindurch, der in horizontaler Richtung zwischen 2 oder 4 Elektroden übergeht, in vertikaler Richtung gezogen und dabei für viele Zwecke genügend stark graphitiert. Die Société „Le Carbone" verwendet das Verfahren in ihrer Fabrik Levalloit-Perret bei Paris, in einem in den Savoyischen Alpen gelegenen Werke und in Frankfurt am Main. Der Grad der Graphitierung hängt von der Geschwindigkeit der Durchführung und von dem Gehalte der Kohlekörper an Katalysatoren ab, von welchen auch Borsäure verwendet wird. Die Reaktion kann in einem indifferenten oder mit reagierenden Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Schwefelkohlenstoff, vorgenommen werden.

Von Frank und O. Sandmann sind, fußend auf der von v. Baeyer 1885 ausgeführten Zerlegung des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff, mehrere Verfahren ausgearbeitet worden, welche bezwecken, reinen Kohlenstoff herzustellen. Bei einigen derselben entsteht ebenfalls Graphit. Die Arbeiten von Sandmann lassen sich durch die schematische Gleichung wiedergeben:

$$CCl_4 + 2C_2H_2 = 5C + 4HCl.$$

Dabei kann der Tetrachlorkohlenstoff durch Chloroform oder die entsprechenden Bromverbindungen, durch Schwefelkohlenstoff usw., das Acetylen auch direkt durch Calciumcarbid ersetzt werden. Frank und Caro ließen entsprechend Kohlenoxyd und Kohlensäure auf Acetylen einwirken und erhielten beim Durchleiten durch erhitzte Röhren oder bei der Anwendung des elektrischen Funkens unter Druck Kohlenstoff und Wasser aus ihren Gemischen. Im Anschluß daran gelang es Erdmann und Köthner, Acetylen bei 400 bis 500° über Kupferpulver so zu zersetzen, daß kristallinischer Graphit zurückblieb. Während sich diese Reaktion technisch nicht verwerten ließ, gelang es nun wieder Frank und Caro, aus dem Calciumcarbid reinen Graphit zu gewinnen. Sie behandelten das Carbid mit solchen Oxydationsmitteln, die nur das Calcium, nicht aber den Kohlenstoff oxydieren. Bei der Verbrennung des Calciums wird dann eine so hohe Temperatur entwickelt, daß der frei werdende Kohlenstoff in Graphit übergeht. Auch andere Elemente, welche mit dem Metall der Carbide Verbindungen eingehen, bewirken eine Ausscheidung von Graphit. Die Reaktion verläuft z. B. bei höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 3CO = 4C + CaCO_3.$$

Auch hier müßte der Graphit durch geeignete mechanische und chemische Behandlung von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt werden. Trotzdem liegen vielleicht in diesen hier nur angedeuteten Verfahren noch Zukunftsmöglichkeiten verborgen.

Auszug aus der Literatur über künstlichen Graphit.

(Siehe auch die mit * bezeichneten Quellenangaben unter der Literatur über Carborundum S. 191 und 193.)

Geschichte:

Moissan, Der elektrische Ofen, deutsch von Zettel, S. 78 bis 102.
Borchers, Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 167 (1895); **3**, 395 bis 398 (1900).
Derselbe, Die elektrischen Öfen, S. 53 bis 57 (Halle 1907).
Acheson, Journ. Franklin Inst. **147**, 475 bis 486 (1899).
Fitz-Gerald, Transact. Am. Elektrochem. Soc. **2**, 43 bis 50 [Elektrochem. Ind. **1**, 68 (1902)].

Zusammenfassende Darstellungen:

Foerster, Chem. Ind. **26**, 86 bis 89 (1903).
Fitz-Gerald, Journ. Franklin Inst. **154**, 321 bis 348 (1902).
Derselbe, Künstlicher Graphit, deutsch von Huth (Halle 1904).
Donath, Der Graphit (Leipzig und Wien 1904).
Derselbe, Stahl und Eisen **26**, 1249 bis 1255 (1906).
The Mineral Ind., Bd. 7 bis 16 und Jahrb. d. Elektrochem., Bd. 3 bis 11.

Neuere wissenschaftliche und technische Literatur:

Borchers und Mögenburg, Denkschr. d. Techn. Hochsch. Aachen zur Düsseldorfer Ausstellung 1902, S. 48 [ebenso: Das neue Institut, Halle 1903, S. 4 u. 5 und Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 743 (1902)].
Borchers und Weckbecker, Metallurgie **1**, 137 (1904).
Haber, Zeitschr. angew. Chem. **25**, 188 (1902).
Sandmann, ebenda, S. 543 (1902).
Fitz-Gerald, Engin. Min. Journ. **75**, 484 (1903); Electrochem. Metall. Industry **2**, 490 (1904).
Ditz, Chem.-Ztg. **28**, 167 bis 171 (1904).
Richard Threllfalls, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1333 bis 1356 (1908).
Elektrochem. Met. Ind. **7**, 187f., 366, 372 (1909).
Acheson, D. R.-P. Nr. 133592; U. S. P. Nr. 568323 vom 29. Sept. 1896; U. S. P. Nr. 645285; U. S. P. Nr. 711031 vom 14. Oktober 1902 ab; U. S. P. Nr. 749418; U. S. P. Nr. 12964 vom 1. Juni 1909; U. S. P. Nr. 933944 vom 14. Sept. 1909.
Girard und Street, D. R.-P. Nr. 78926 u. Nr. 85335.
Rudolfs und Härden, D. R.-P. Nr. 123692.
Frank, D. R.-P. Nr. 112416; Chem.-Ztg. 1900, S. 611 u. 1905, S. 1044.

Analytische und physikalische Untersuchungen:

Sprösser, Zeitschr. Elektrochem. **7**, 1092 (1901).
Zellner, Die künstlichen Kohlen (Berlin 1903).
Donath und Margosches, Chem. Ind. **25**, 228 (1902).
Coppardo und Bonazzi, Jahrb. d. Elektrochem. **11**, 617.
Hansen, E. M. I. **7**, 358 (1909).

Die elektrothermische Zinkgewinnung.

Von Prof. Dr. **Paul Askenasy** (Karlsruhe i. B.).

Die Unbequemlichkeit und Kostspieligkeit der alten, im wesentlichen auch heute noch unverändert angewandten metallurgischen Methode der Zinkgewinnung durch Erhitzen oxydischer oder abgerösteter sulfidischer Erze mit Kohle in Retorten ist bekannt. Die Retorten halten eine nur mäßige Zahl von Bränden aus. Ihre Erneuerung verursacht beträchtliche Kosten, vor allem aber ist der thermische Wirkungsgrad dieses Destillationsverfahrens ein ganz schlechter, schlechter als der irgend eines anderen Verfahrens der Metallurgie, so daß bei keinem der technischen Metalle das Verhältnis der Differenz zwischen dem Preise des Metalles im Erz und dem im Fertigprodukt — normale Marktpreise vorausgesetzt — zu dem Preise des Fertigproduktes selbst so ungünstig liegt, wie gerade beim Zink. Es wird ferner angegeben, daß beim belgischen wie beim schlesischen Betriebe die Metallverluste auch bei Verwendung 45 bis 50 proz. Erzes wegen ungenügenden Ausbringens und des Durchdringens der Metalldämpfe durch die Muffelwand selten weniger als 10 Proz. betragen und bis zu 20 Proz. steigen, wenn man ein nur etwa 25 proz. Erz verwendet. Da ferner die Mehrzahl der Zinkerze 30 proz. gefördert wird und bei der mechanischen oder elektromagnetischen Anreicherung auf 50 Proz. 10 bis 15 Proz. Zink verloren gehen, so sieht man, daß in jedem Falle vom Erzzink im Fertigprodukt leicht 25 Proz. verloren gehen können.

Man hat sich deshalb schon lange bemüht, Zink auf elektrischem Wege aus seinen Erzen zu erzeugen, hat sich aber bis vor wenigen Jahren auf die Elektrolyse wässeriger Chlorid- und Sulfatlösungen beschränkt. Ausführliches über diesen Gegenstand ist in der vortrefflichen Monographie von E. Günther, „Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege“ [1]) zu finden. Die Elektrolyse ist nur an wenigen Stellen und nur in kleinerem Umfange in Betrieb. Bekannt ist insbesondere das so gewonnene Zink der Firma Brunner, Mond u. Co. Neuerdings ist von einem großen oberschlesischen Zinkwerke ein von der Firma Siemens u. Halske ausgearbeitetes elektrolytisches Verfahren

[1]) Verlag W. Knapp, Halle a. S., 1904.

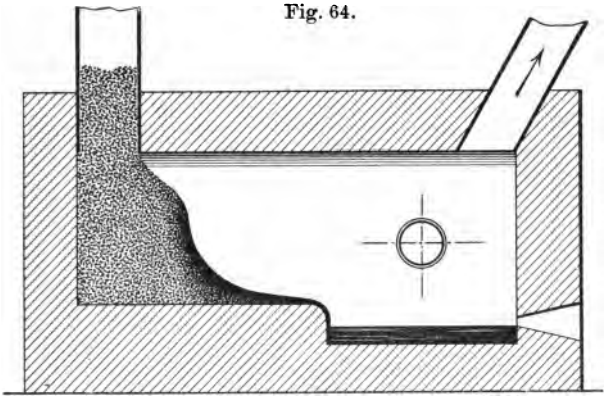
in einer Versuchsanlage aufgenommen worden, welches hervorragend reines Metall liefert. Auch bei der Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert u. Co. ist ein ebensolches Verfahren studiert worden. Man arbeitet meist so, daß man eine chemisch absolut reine, durch Auslaugen von Zinkoxyden mit Schwefelsäure gewonnene, in der bei der Lithoponefabrikation üblichen Weise von allen metallischen Verunreinigungen, besonders von Eisen völlig befreite Zinksulfatlösung unter Anwendung unlöslicher Bleisuperoxydanoden zersetzt und den dabei sauer werdenden Elektrolyten kontinuierlich an Zink anreichert, indem man ihn mit aus reiner Zinksulfatlösung gefälltem Zinkoxyd verrührt. Er liefert, zweckmäßig bei gleichzeitiger mechanischer Behandlung des kathodischen Niederschlages (Mond) ein kompaktes, sehr weiches, äußerst reines Metall. Jede Spur von metallischen Verunreinigungen im Elektrolyten veranlaßt Schwammbildung auf der Kathode. Das ist die eine Unbequemlichkeit des elektrolytischen Verfahrens; sie läßt sich durch Sorgfalt im Betriebe überwinden. Viel unangenehmer und der Ausbreitung der Methode hinderlicher ist der Umstand, daß sie übermäßig viel Platz beansprucht; die für den Quadratmeter überbauter Grundfläche erzeugte Zinkmenge ist, verglichen mit der auf thermischem Wege gewonnenen, verschwindend.

Für die elektrothermische Verarbeitung von Zinkoxyd oder solches enthaltenden Erzen sind allerlei Vorschläge gemacht worden. (Casoretti und Bertani, Darmstädter, Brown und Oesterle, Borchers und Dorsemagen, Salguès, Edelmann und Wallin.) Bewährt hat sich bisher einzig das Verfahren von Dr. Gustav de Laval, dem bekannten Konstrukteur der ersten brauchbaren Dampfturbine, der auch sonst vielfach als genialer Neuerer auf metallurgischem und mechanisch-technologischem Gebiete sich hervorgetan hat.

Laval ging von dem richtigen Gedanken aus, daß die Erhitzung des Reduktionsgemisches (Zinkoxyd und Kohle) mittels der strahlenden Wärme eines Lichtbogens die recht schwierige Aufgabe am bequemsten lösen könne. Widerstandsheizung, etwa im Sinne eines Taylorschen Schwefelkohlenstoffofens, erscheint vorläufig ausgeschlossen; die Reduktions- und die Siedetemperatur des Zinks liegt so hoch, daß von den zurzeit in der Technik verfügbaren Ofenmaterialien keines genügend feuerfest und gleichzeitig beständig genug gegen die Einwirkung der Schlacken sein wird, um in unmittelbarer Nähe eines in sie eingebetteten elektrisch geheizten Kokskernes sich unverändert zu erhalten. Gegen die Beheizung des Reduktionsgemisches mit dem Lichtbogen selbst — also etwa in einem geschlossenen Carbidofen — spricht, daß dann voraussichtlich eine beträchtliche Menge Wärme auf die Verdampfung eines Teiles der Schlacke nutzlos verloren gehen wird, wennschon auf diesem Wege von einem geschickten Konstrukteur sich Geeignetes erzielen lassen kann. Wenn es sich also darum handelt, das Reduktionsgemisch ohne partielle Überhitzung nicht erheblich über

die Siedetemperatur des reinen Zinks zu erhitzen, so kann, wie bei der elektrothermischen Phosphorgewinnung, nur mehr das Strahlungsprinzip zur Verwendung kommen, wie es auch Stassano in seinem Elektrostahlofen, freilich unter ganz anderen Verhältnissen, benutzt.

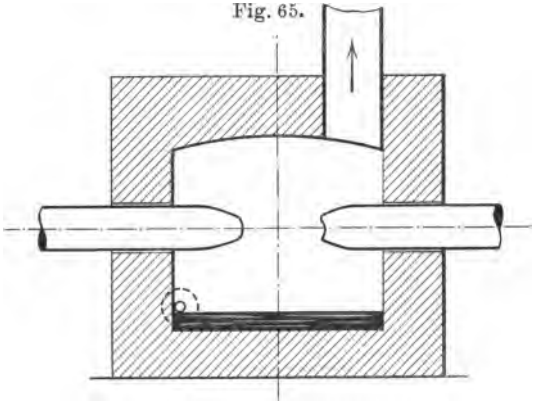
Fig. 64.



Laval, der von seinen Mitarbeitern Flodin, E. Cornelius und Falkmann verständnisvolle Unterstützung erhielt, verfährt zu dem Zwecke wie folgt:

Er baut einen rechteckigen Ofen mit gewölbter Decke (Fig. 64 Längsschnitt, Fig. 65 Querschnitt) und sehr dicker Mauerung aus feuerfesten Steinen und erzeugt etwa über seiner Mitte zwischen sehr

Fig. 65.



dicken, nachschiebbaren, durch zwei gegenüberliegende Seitenwände eingeführten Elektroden einen Lichtbogen von einigen 1000 Amp. und mäßig hoher Spannung, durch dessen strahlende Energie die am Boden liegende Beschickung (natürlich auch die übrigen Wände des Ofens) auf die Reduktions- und Destillationstemperatur gebracht wird. Frische Beschickung wird durch eine hermetisch verschlossene Transportschnecke an einer vom Lichtbogen möglichst weit entfernten Stelle in den Ofen

kontinuierlich eingedrückt, die Schlacke von Zeit zu Zeit auf der entgegengesetzten Seite des Ofens abgestochen. Das Reduktionsgemisch schmilzt zu einer ganz leicht beweglichen Flüssigkeit und breitet sich auf dem Boden gleichmäßig aus. Vorhandenes Blei wird gleichzeitig reduziert, geht bei geschickter Arbeit nur in verschwindender Menge mit dem Zinkdampf und dem Kohlenoxyd, sammelt sich vielmehr unter der Schlacke, tropft ab oder kann separat abgestochen werden. Es enthält alles Silber. Die Gase entweichen durch ein Rohr im Ofendach, werden dann abwärts geführt und das Metall, wie üblich, kondensiert.

Die Öfen halten bei ununterbrochenem Betriebe monatelang, manche jahrelang. Sie lassen sich mit ganz geringen Kosten einrichten; müssen sie etwa wegen eines ausgebrannten Bodens außer Betrieb gesetzt werden, so dauert die Reparatur nur wenige Tage. Auch das Anheizen ist rasch geschehen. Ein frisch in Betrieb genommenes Aggregat liefert schon am ersten Arbeitstage Metall. Die Schlacke ist, auch bei Verarbeitung so armer Erze (Oxyde), wie sie sich metallurgisch nicht mehr verarbeiten lassen, sehr zinkarm und enthält z. B. bei 16 proz. Erz nicht mehr als 10 Proz. Zink vom Ausgangsmaterial. Darauf beruht zum Teil die Überlegenheit des Lavalofens über den metallurgischen. Das Eindrücken frischen Reduktionsgemisches in die Schmelzzone macht nicht die geringsten Schwierigkeiten. Der Elektrodenkonsum (der Lichtbogen brennt, wie bei der Phosphorerzeugung, in einer indifferenten Atmosphäre) ist minimal. Der Arbeiter wird nicht im mindesten von Rauch oder Hitze belästigt; nur der obere Teil der Kondensation strahlt merklich Wärme aus. Der Abschluß des Ofeninnern und der Kondensation gegen die Außenluft ist, auch an den Einführungsstellen der Elektroden, ein so vorzüglicher, daß man nirgendwo an der äußeren Ofenbegrenzung auch nur eine Spur Kohlenoxyd nachweisen kann.

Die größte Schwierigkeit lag in der Bewältigung des Kondensats. Der Zinkdampf bildete gern größere Mengen Zinkstaub, weniger kompaktes Metall. Die Betriebsleiter haben lange Zeit mit diesem Übelstande zu kämpfen gehabt, ihn jedoch neuerdings, wie behauptet wird, vollkommen überwunden. Es scheint, als ob im Lavalofen, wenigstens aus sehr armen Oxyden und bei nicht genügend sorgfältiger Arbeit Verunreinigungen durch Verstäuben der Schlacke, wenn auch nur in sehr kleinem Betrage den Gasen sich beimengen und die Poussière-Bildung vermehren helfen.

Aus diesem Grunde und zur Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades seines Ofens hat Laval in der letzten Zeit sein Augenmerk auf die Ausarbeitung eines Verfahrens zur metallurgischen Anreicherung armer Zinkerze gerichtet, denn je reicher die Beschickung des elektrischen Ofens an Zinkoxyd, um so niedriger kann die Temperatur gehalten werden, um so mehr verschwinden die Verunreinigungen aus dem Dampf, und um so kleiner ist die Poussière-Bildung. Die zu dem

Behufe von Laval betriebene Anreicherungsmethode basiert darauf, daß arme sulfidische, mit wenig Kohle gemengte Erze, in einem Luftstrome verstäubt und verbrannt, ein leichtes, mit den Abgasen sich verflüchtigendes Zinkoxyd und eine zwar ebenfalls zerstäubte, aber schwere, geschmolzene Schlacke ergeben, welche, dem Gasstrome nur über eine kurze Strecke folgend, bald an den Wänden des Schachtofens herabrieselt, in dessen unterem Teile die Verbrennung des eingestäubten Gemisches beginnt. Der oben entweichende Oxydstaub wird in Rauchkammern kondensiert und ist unter Umständen so rein, daß er als Zinkweiß minderer Qualität verkauft wird, meist freilich durch Schlackenspuren, vor allem durch Bleioxyd verunreinigt. Er bildet natürlich ein für den elektrischen Ofen hervorragend geeignetes Ausgangsmaterial, kann auch, wie Zinkoxyd aus anderen ähnlichen Anreicherungsverfahren, von den rein metallurgischen Zinkbetrieben benutzt werden, und dies um so mehr, als er, wie bereits erwähnt, die rentable Verarbeitung der minderwertigen Erze ermöglicht, die man sonst auf die Halden wirft.

Tritt beim elektrischen Betriebe Zinkstaub in größeren Massen auf, so unterwirft man ihn einer nochmaligen Destillation. Er liefert dabei ein sehr reines Zink, Feinzink, das einen wesentlich höheren Marktpreis hat als das Konsumzink, in beträchtlichen Quanten zur Fabrikation von Feinmessing (besonders für Patronenhülsen) verbraucht wird und sich als „Marke Laval" neben den altbekannten Marken der Fabrikanten Giesches Erben u. a. einen Platz auf dem Zinkmarkte erobert hat. Lavals Bestreben richtete sich überhaupt in der ersten Zeit fast ausschließlich auf die Gewinnung von Feinzink, vielfach unter Benutzung von Alt- und Hartzink als Ausgangsmaterial für die Destillation. Die Beschickungsweise der Öfen wird dann natürlich eine andere, als vorhin beschrieben. Der gute thermische Wirkungsgrad bei der direkten Verarbeitung von Zink, auch von Poussière (zwei bis drei Pferdekraftstunden ergeben ein Kilo Feinzink) reizt dazu, an Stellen billiger Wasserkraft dieser Methode weitere Ausdehnung zu geben, aber auch für die Erzeugung von Rohzink und Poussière aus Erz ist ihre Ausbreitung überall da zu erwarten, wo billige Kraft zur Verfügung steht. Ihre Wirtschaftlichkeit ist in den großen Anlagen der Lavalgesellschaft in Hafslund und in der der Trollhättan Elektrisk Kraftaktiebolaget erwiesen worden.

E. F. Côte und P. Pierron benutzen zur elektrothermischen Erzeugung von Zink die Reaktionen:

$$1.\ ZnS + Fe = Zn + FeS$$

oder

$$2.\ ZnS + C + CaO = Zn + CaS + CO.$$

Sie gaben ursprünglich 1. den Vorzug, weil sie glaubten, bei Abwesenheit von Kohlenoxyd die Schwierigkeiten der Kondensation leichter bewältigen zu können und benutzten einen geschlossenen, kastenförmigen, aus Magnesitsteinen und Graphitblöcken gefertigten Ofen, mit einem in

die Bodenmitte eingemauerten Elektrodenstumpf und einer vertikal über ihm aufgehangenen, durch die Decke eingeführten, beweglichen, zweiten Elektrode. Im Ofendeckel befanden sich ferner eine Öffnung zur Einführung frischer Charge und ein Austrittsrohr für die Zinkdämpfe, welche in einen mit glühender Holzkohle gefüllten Schacht eingeleitet wurden, um sich daselbst zu kondensieren.

Der Ofen wird vorgeheizt, der Strom dann abgestellt, die Elektroden in Berührung gebracht und die fein gebrochene Charge eingeschaufelt. Zunächst reagiert in der durch Strahlung aus den Ofenwänden erwärmten Beschickung das stets vorhandene Schwefelblei mit dem Eisen. Das Blei wird abgestochen. Dann läßt man den Strom an, zieht die Elektroden auseinander, und nun destilliert in der Lichtbogenzone das Zink ab. Die eisensulfürhaltige Schlacke wird abgestochen, der Strom wieder abgestellt, neue Charge zugegeben usf. Der Zinkdampf erwies sich jedoch nicht frei von kleinen Mengen Kohlenoxyd und anderen Verunreinigungen, insbesondere von verstäubten Schlackenteilen, und es gelang teils aus diesen, teils aus anderen Gründen nicht, ein zinkstaubfreies oder -armes Metall zu erhalten. Die Erfinder griffen deshalb zur Reaktion 2., müssen aber auch mit ihr beträchtlichen Schwierigkeiten bei der Kondensation begegnet sein, denn sie ziehen vor, den Zinkdampf zu Zinkoxyd zu verbrennen [1]), das sich als beliebte Malerfarbe in großen Quanten absetzen läßt. Ein Ofen konsumierte bei 40 Volt etwa 4000 Amp. Es wurde eine Zinkblende mit 37 Proz. Zn verarbeitet, 1 Kilo Zinkoxyd mit einem Aufwand von 6 KWS erzeugt, ein Resultat, welches den interessanten Schluß zuläßt, daß 1 Kilo Zink aus einem Erz jener Zusammensetzung sich mit 7,5 KWS ausbringen läßt. Die Schlacke enthielt nur 1,5 Proz. Zink.

Dieselben Erfinder haben sich neuerdings eine beträchtliche Zahl von Patenten auf Verbesserungen an den Kondensationseinrichtungen für Zinkdämpfe erteilen lassen. Sie betreffen meist die Anordnung von elektrisch durch Widerstandsheizung erwärmten Elektroden oder Kokskörpern im Kondensator, zum Zwecke, für den sich kondensierenden Dampf eine recht große Oberfläche von hoher Temperatur zu schaffen, an welcher die Bildung kompakten Metalles begünstigt, die von Zinkstaub vermindert werden soll. Über Resultate eines Dauerbetriebes mit diesen Einrichtungen verlautet noch nichts.

[1]) Ann. de la soc. des Sciences et industries de Lyon 1908, p. 260—308. Bull. de la société d'encouragement pour l'ind. nat. **112**, 428. La houille blanche VII, p. 274—281.

Geschmolzene Tonerde.

Von Dipl.-Ing. **F. Hiller** (Karlsruhe i. B.).

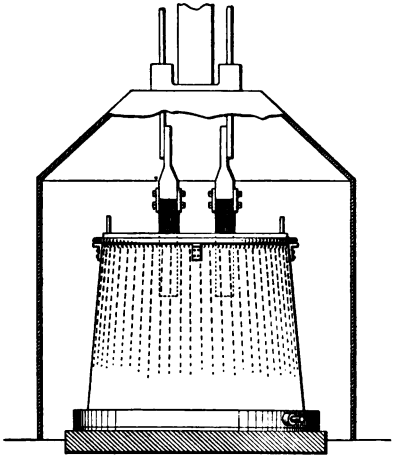
Seit den in die siebziger Jahre fallenden Arbeiten von Fremy und Feil, die zur Erzeugung künstlichen Korunds und Rubins Kieselsäure und Bleialuminat im Schmelzflusse in Reaktion brachten, sind zwei Wege zur künstlichen Erzeugung größerer Mengen kristallisierter Tonerde begangen worden. Entweder wird die beim Thermitprozeß (bei der Umsetzung zwischen Aluminium und Metalloxyden) frei werdende Reaktionswärme — Verfahren von Döllner, sowie dasjenige Goldschmidts (Corubin) — oder die Wärme des elektrischen Lichtbogens zum Schmelzen von Tonerde benutzt (Haslacher, Gintl, Ch. M. Hall und Ch. B. Jacobs). Technisch ist Tonerde auf elektrothermischem Wege eine Zeitlang in Frankreich in Froges (Isère) dargestellt worden. In Deutschland fabrizieren die Diamantinwerke in Rheinfelden und in den Vereinigten Staaten die Norton Company in Niagara Falls. Von der Anlage und Arbeitsweise der letzteren, die das Produkt unter dem Namen „Alundum" als geschätztes Schleifmittel in den Handel bringt, soll im folgenden die Rede sein.

Die elektrische Ofenanlage in Niagara Falls ist seit dem Jahre 1901 im Betrieb. Als Ausgangsmaterial dient das bekannte, nach dem französischen Fundorte Baux benannte Mineral Bauxit, in der Hauptsache amorphes Aluminiumhydroxyd mit verschiedenen Verunreinigungen. Durch seine größere Reinheit ist das amerikanische Material dem französischen überlegen. Die Norton Company, welche nur die besten Bauxitqualitäten verwendet, besitzt ausgedehnte Lager in den Staaten Georgia und Alabama, sowie einen Teil der 1899 erschlossenen Fundstätten in Arkansas. Das geförderte Material wird zum Teil direkt verladen, zum Teil unterliegt es am Fundorte einer Aufbereitung durch einen Waschprozeß, wobei es von anhaftendem Lehm, Sand und Phosphatschlamm befreit wird. Die Trocknung und die Calcination zwecks Zerstörung etwa vorhandener organischer Beimengungen erfolgte früher in vertikalen, im Gegenstrom beschickten und von außen durch direktes Feuer geheizten Rohren. Neuerdings ist eine moderne Anlage im Betriebe, wie sie in Zementwerken üblich ist. Sie besteht aus einem gewaltigen schräg liegenden Zylinder, einer Trockentrommel, auf deren Mantel ein Zahnkranz für

Kammradantrieb sitzt. Ein Generator liefert Wassergas, welches in Berührung mit dem in ständiger Gegenstromvorwärtsbewegung befindlichen Trockengut verbrannt wird. So vorbehandelt wird der Bauxit dem Schmelzprozeß, der ihn im übrigen chemisch unverändert läßt, im elektrischen Ofen unterworfen.

Nach J. W. Richards fanden die ersten Versuche in einem rotierenden Ofen vom Typ des Horrey-Carbidofens[1]) statt, doch ging man bald zu der Ofenkonstruktion von Ch. B. Jacobs über. Dessen Ofen bestand aus einem rechteckigen, auf vier Füßen ruhenden, nach oben sich verjüngenden Gehäuse mit einer Öffnung an der Spitze, durch welche frische Materialien eingeführt und die Reaktionsgase abgeleitet wurden. Als Wandung diente mit feuerfesten Steinen und einer Schicht Kohleziegel ausgefüttertes Eisenblech. Der Herd, eine gußeiserne Platte, bedeckt mit Kalk und in diesen eingebetteten Kohleziegeln, war auf einer Schraubenspindel montiert, mit deren Hilfe er auf und nieder bewegt werden konnte. Vier Paare paralleler Elektroden durchsetzten die Seitenwände des Ofens. Auch diese Anordnung wurde verlassen. Die jetzt bei der Norton Company im Betrieb befindlichen Öfen, eine Konstruktion von A. C. Higgins, werden durch Fig. 66 veranschaulicht. Wesentlich bei ihr ist die Anordnung als wassergekühlter, nur am Boden mit Kohleziegeln ausgefütterter Topf. Wasserkühlungen in Form geschlossener Rohre oder andersartiger Hohlräume an elektrischen Öfen sind sowohl für Elektrodenfassungen wie für die Ofenwandungen auch anderwärts gebräuchlich. Die Higginssche Kühlung läßt jedoch, wie dies etwa bei der Kühlung des Unterteiles großer Kupolofen üblich ist, Wasser frei über die Außenseite des Ofens laufen.

Fig. 66.



Der Ofen, zur Type der Lichtbogenöfen gehörig, erhält Wechselstrom von 110 Volt durch zwei Elektrodenpakete zugeführt; ein Ofen nimmt 2500 Amp. auf. Sein nach oben ebenfalls konisch sich verjüngender Mantel ist unten in eine auf dem Umfang des Bodenbleches angebrachte Rinne eingepaßt. In derselben Rinne wird das Kühlwasser gesammelt. Eine angebliche Verbesserung der Kühlvorrichtung ist in einem neueren Patente von Higgins beschrieben. Wesentlich für sie ist eine in der

[1]) U. S. P. Nr. 655 779, 656 156.

Ofenmitte, zwischen den Elektroden angebrachte, oben offene Kammer mit geneigten Wänden, die gleichfalls mit Wasser berieselt werden. Der Bauxit wird durch die beiden Lichtbögen bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und frisches Material in dem Maße des Zusammenschmelzens der Charge zugegeben. Die Temperatur in den Öfen wird auf 3000° C geschätzt. Die Temperatur des Mantels wird durch die Berieselung so niedrig gehalten, daß die an der Innenwand anliegenden Teile der geschmolzenen oder doch nur gesinterten Charge erstarren. Diese, die Wärme schlecht leitende Schicht von fester Tonerde bildet nunmehr das Ofenfutter.

Der reduzierende Einfluß der Elektroden ist gering. Hier und da finden sich in der Masse Teilchen einer Eisen-Silicium-Titanlegierung und, wie Haber mitteilt, geringe Mengen von Aluminiumcarbid, welches sich beim Behandeln mit Wasser durch Methanentwickelung zu erkennen gibt.

Ist der Schmelzprozeß beendet, d. h. der Ofen gefüllt, so unterbricht man den Strom und überläßt nach dem Herausziehen der Elektroden die geschmolzenen Massen langsamem Erkalten. Der Mantel wird an Trageringen hochgehoben, der auf Rädern laufende Herd mit dem Tonerdeblock weggefahren und dieser sogleich von dem Herde heruntergeschoben, der dann zu dem nun wieder betriebsfertigen Ofen zurückkehrt. Von den Blöcken, in deren Innern sich häufig durchsichtige Kristalle, die die Farben des Rubins und Saphirs haben, bisweilen auch Aggregate von centimeterlangen, ganz feinen Nadeln von Tonerde finden, wird zunächst die ungeschmolzene Kruste entfernt, dann kommen sie in ein Brecherwerk. Das Produkt ist dunkel rotbraun und zeigt gelegentlich schöne Anlauffarben, die auf einen Titangehalt zurückzuführen sind. Der beim Zerbrechen abfallende Staub wird abgesiebt und geht in den Ofen zurück, während die Stücke über ein Band ohne Ende laufen, auf welchem durch Arbeiter die noch verbliebenen Krustenreste ausgesucht werden. Das so vorbehandelte Produkt wird nach der Fabrik der Norton Company in Worcester (Massachusetts) transportiert, in welcher man es auf passende Korngrößen verarbeitet, um es dann als Schleifpulver zu verkaufen oder auf Schleifräder, Schleifsteine, Schmirgelpapier usw. zu verarbeiten. Die Vorzüge dieses „Alundums“ gegenüber dem natürlichen Korund, dessen chemische Zusammensetzung der seinigen ähnelt, sollen auf seiner größeren Härte und Festigkeit beruhen. Rubin und Saphir, die gefärbten Varietäten von Korund, werden angeblich mit Leichtigkeit von Alundum geritzt; es steht also in der Härteskala zwischen Korund und Diamant. Begründet ist jene Überlegenheit vielleicht in der absolut gleichförmigen Zusammensetzung, die sich durch den Schmelzprozeß erzielen läßt.

Legt man die aus dem Jahre 1902 stammende Angabe Habers einer Tagesproduktion von 4 bis $4^1/_2$ metrischen Tonnen zugrunde und

zieht man in Betracht, daß Richards in demselben Jahre den Kraftbedarf des Nortonwerkes auf 500 EPS beziffert, so berechnet sich die Ausbeute pro Pferdekraftjahr auf 2,86 Tonnen, eine Zahl, die, bei Beseitigung der Wärmeverluste durch die zwangsweise Kühlung, sich trotz der kleinen Ofendimensionen zweifellos noch ganz erheblich steigern läßt.

Die Produktion betrug:

Jahr	Tonnen	Wert in ℳ
1904	1821	1 195 950
1905	1636	1 074 570
1906	1962	1 288 540
1907	3058	1 721 615

Hiernach wird „Alundum“ nicht unwesentlich höher bezahlt als Schmirgel mittlerer Qualität.

Literatur.

E. Fremy und Feil, Compt. rend. **85**, 1029 (1877); Monit. scient. [3] **8**, 106 (1878).
W. H. Gintl, Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1175 (1901).
K. Norden, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 1068 (1901).
S. Sheldon, Trans. Amer. Inst. of Electr. Eng. **19**, 802 (1902).
J. W. Richards, Electrochem. and Met. Ind. **1**, 15 (1902); Trans. Amer. Electrochem. Soc. **2**, 55 (1902).
F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 881 (1903).
R. S. Hutton und J. E. Petavel, The Electrician **50**, 351 (1903).
Electrical World **39**, 439 (1902); **44**, 1057 (1905).
Industrie électrochimique **7**, 82 (1903).
Electrochem. and Met. Ind. **1**, 41 (1902); **3**, 253 (1905); **5**, 515 (1907); **6**, 471 (1908).
Mineral Industry **15**, 28 (1906); **16**, 26 (1907).

Patente.

G. Döllner, D. R.-P. Nr. 97408.
Th. Goldschmidt, D. R.-P. Nr. 96317.
F. Haslacher, D. R.-P. Nr. 85021.
Ch. M. Hall, D. R.-P. Nr. 135553, 138219, 143901.
Ch. B. Jacobs, U. S. P. Nr. 659926.
A. C. Higgins, U. S. P. Nr. 775654, 856061.

Schwefelkohlenstoff.

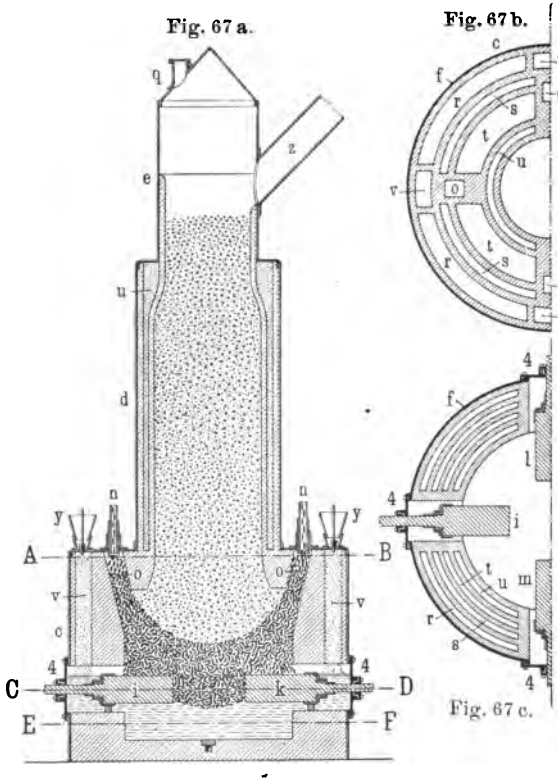
Von Dipl.-Ing. **F. Hiller** (Karlsruhe i. B.).

Die elektrothermische Schwefelkohlenstoffgewinnung wird trotz ihrer Bequemlichkeit und Sicherheit auffälligerweise bisher nur an einem einzigen Orte ausgeübt, nämlich durch den Erfinder E. R. Taylor in Cascade Mill bei Penn Yan im Staate New York. Die daselbst erzeugte Menge ist allerdings beträchtlich. Die Ofenkonstruktion ist — nächst den Öfen Achesons eines der bemerkenswertesten Beispiele der elektrischen Widerstandserhitzung — äußerst geschickt und durch ihre, den speziellen Erfordernissen des Verfahrens angepaßte Eigenart interessant.

Taylor, der ungefähr 25 Jahre lang die chemische Fabrikation von Schwefelkohlenstoff in Cleveland (Ohio) betrieb, hatte, wie alle Fabrikanten dieser Substanz, unter den mannigfaltigen Übelständen des alten Verfahrens zu leiden. Die Retorten aus Eisen oder feuerfestem Ton, mit denen es arbeitet, müssen notgedrungen klein gewählt werden, aus Sicherheitsgründen und damit die von außen zugeführte Wärme leicht genug bis ins Innere der Beschickung dringen kann. Man ist also zur Erzielung einer großen Produktion gezwungen, eine beträchtliche Anzahl von Retorten im Gange zu haben, deren Beaufsichtigung schwierig und für die Arbeiter gefährlich ist. Die rasche Abnutzung des Retortenmaterials gebietet überdies häufiges Herausnehmen und Neueinsetzen, verbunden mit dem jedesmaligen Einreißen und Wiederaufbau von Mauerwerk. Diese Übelstände führten Taylor dazu, in jahrelangen Versuchen sein kontinuierlich arbeitendes Verfahren mit elektrischer Erhitzung auszubilden, welches jetzt bei Penn Yan schon an die zehn Jahre im Betriebe ist. Die Wahl des etwas abgelegenen Ortes erklärte sich seinerzeit aus dem verhältnismäßig niedrigen Preis des Grund und Bodens und der Wasserkraft. Die Anlage steht an Stelle einer alten Papiermühle und macht das Gefälle eines Flüßchens durch Turbinen nutzbar, die zwei Wechselstromdynamos von je 330 Kilowatt treiben können. Der erzeugte niedrig gespannte Zweiphasenstrom wird durch blanke Aluminiumleitungen, ohne Zuhilfenahme von Transformatoren, dem elektrischen Ofen zugeführt.

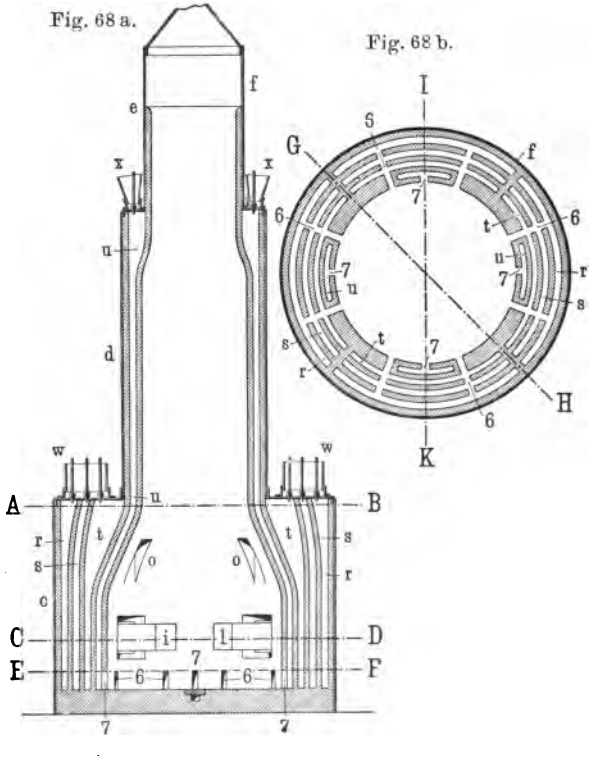
Die Konstruktion des Ofens, welche durch zahlreiche Publikationen — auch durch Vorträge Taylors u. a. auf den Kongressen für angewandte Chemie in Berlin 1903 und Rom 1906 — bekannt geworden

ist, wird durch die Fig. 67 bis 68 veranschaulicht. Fig. 67a und 68a sind Längsschnitte nach den Linien JK und GH der Fig. 68b; Fig. 67b, 67c und 68b sind Querschnitte nach den Linien AB, CD, EF der Fig. 67a und 68a. Der 12,5 m hohe Ofen besteht aus dem eigentlichen Arbeitsraum oder Herd c von 4,88 m Durchmesser, dem Schacht d von 2,5 m Durchmesser und dem Dom e von 1,75 m Durchmesser, ist aus feuerfesten Steinen aufgemauert und ringsum von einem starken Eisenmantel umgeben. Die vier Elektroden i, k, l, m, abwechselnd mit je einem Pol der Stromquelle verbunden, sind durch besondere Verschlußplatten und Stopfbüchsen 4 geführt und gegen den Eisenmantel f mit Asbest und Glimmer isoliert. Ein wesentliches Moment der Konstruktion besteht darin, daß der innere Ofenraum von mehreren Ringkanälen r, s, t, u umgeben ist, die mit seinem unteren Teile durch die Öffnungen 6 und 7 in Verbindung stehen. Die Kanäle werden mittels der Trichter w und x mit Schwefel gefüllt, so daß ein großer Teil der Wärme, die sonst durch Strahlung verloren ginge, zum Schmelzen des Schwefels nutzbar gemacht wird. Er schmilzt also, schon bevor er die eigentliche Heizzone des Ofens erreicht hat. Um die Enden der Elektroden vor allzu starker Erhitzung zu bewahren, sind besondere Kanäle v vorgesehen, welche durch die Trichter y ebenfalls mit Schwefel gefüllt werden; er nimmt auch hier Wärme auf und läuft geschmolzen direkt in den Arbeitsraum hinab. Taylor, der früher Schwefel aus Sizilien bezog, kauft ihn seit der Erschließung der großen Lager in Louisiana durch H. Frasch, im eigenen Lande.



Ein anderes bemerkenswertes Detail ist die kontinuierliche Versorgung der Elektroden mit Bruchstücken von Bogenlichtkohle, welche durch die isolierten Rohre n und die Kanäle o zugeführt werden, auf und zwischen die Elektroden fallen und diese leitend verbinden —

natürlich in nicht zu dicker Schicht, damit der Widerstand genügend hoch ist. Die Lebensdauer der teuren Elektroden wird durch diese sinnreiche Einrichtung wesentlich verlängert[1]). Diese stückige Widerstandsmasse kommt, durch die Elektroden mit Strom versorgt, auf hohe Temperatur und teilt, mit Schwefel selbst nur langsam reagierend, die gebildete Wärme der darüber liegenden, leicht reagierenden, dicken Holzkohleschicht mit, mit welcher der ganze Ofenschacht durch q beschickt und stets gefüllt gehalten wird. Die heißen Schwefelkohlenstoffdämpfe steigen empor, geben einen großen Teil ihrer Wärme ab, indem sie die abwärts gleitende Holzkohle vorwärmen, werden durch das Ansatzrohr z abgeleitet und in Kühlern verdichtet.



Die Regulierung des Ofens geschieht in einfacher Weise, zum Teil durch Variieren der zugeführten Menge Widerstandsmaterial, zum Teil selbsttätig. Bei zu starker Erhitzung schmilzt nämlich mehr Schwefel, bedeckt, als Flüssigkeit im Ofenherd emporsteigend, teilweise die Elektroden und setzt als Nichtleiter den Stromdurchgang und damit die Temperatur herab. Die Kontrolle des Tag und Nacht arbeitenden Ofens gestaltet sich denkbar leicht. Ein paar Mann, die das Nachfüllen der Materialien zu besorgen haben, genügen für die Bedienung. Haber hat ausführlich dargelegt, daß der Betrieb, trotz der großen Dimensionen des Ofens, keine Gefahren mit sich bringt. Einer von den zwei vorhandenen Öfen wird in Reserve gehalten, jedoch stellte sich ein Wechsel immer erst nach langer Zeit als notwendig heraus, und es ist keine Seltenheit, daß ein Ofen 14, ja selbst 17 Monate

[1]) In einem der Patente Taylors ist von der Verwendung fester Elektroden überhaupt abgesehen, und die isoliert eingeführten Rohre, durch welche die Kohlebruchstücke zugebracht werden, sind direkt mit der Stromquelle verbunden.

ununterbrochen im Betrieb ist. Im Ofenhause ist weder große Hitze noch schlechter Geruch wahrzunehmen, und die Menge schwefliger Säure, die sich in der Umgebung der Fabrik bemerkbar macht, ist so unerheblich, daß die Vegetation so gut wie gar nicht leidet.

Das erste Produkt wird zweimaliger Destillation unterworfen, wobei eine gute Menge Schwefel zurückbleibt, die wieder verarbeitet wird. Das Destillat wird im Freien in eiserne Trommeln gefüllt, die 450 kg fassen; es ist auch eine Einrichtung getroffen, um die leicht entzündliche Flüssigkeit direkt in eiserne Tankwagen zu drücken. Der Lagerraum für die Trommeln ist durch feuerfeste Mauern und Decken abgeschlossen und kann vollkommen unter Wasser gesetzt werden.

Die Tagesproduktion beläuft sich nach Angaben Taylors auf etwa $4^1/_2$ Tonnen, eine Zahl, die sich in Zeiten hohen Wasserstandes auf $6^3/_4$ Tonnen steigern läßt. Die Kapazität des Ofens ist indessen bedeutend höher — er könnte mit Leichtigkeit $11^1/_4$ Tonnen liefern —, allein die verfügbare Wasserkraft erlaubt keine Vergrößerung. Nimmt man als mittlere Tagesproduktion 5 Tonnen an und zieht man in Rechnung, daß der Ofen gewöhnlich bei 60 Volt mit 4000 Amp. gespeist wird, so ergibt sich die Ausbeute zu 5,6 Tonnen pro Pferdekraftjahr.

Daß das Taylorsche Verfahren in Europa noch keine Anwendung gefunden hat, rührt wahrscheinlich davon her, daß der schlechte Preisstand des Schwefelkohlenstoffs die Installation einer immerhin durch Lizenzgebühren einigermaßen belasteten Fabrikation erschwert, teils davon, daß in großen Konsumgebieten — den südlichen Weinbaulanden — die Transportverhältnisse für das Produkt mehr als ungünstig sind. Man betreibt vielmehr z. B. in Spanien lieber eine größere Zahl ganz kleiner Schwefelkohlenstofffabriken, von welchen aus nur der für die Verfrachtung durch Pferde und Wagen usw. günstig gelegene Rayon versorgt wird.

Literatur[1]).

E. R. Taylor, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **1**, 115 (1902); **2**, 185 (1902). Electr. Rev. (New York) **40**, 143 (1902). Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 679 (1903).
F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 399 (1903).
W. Hoskins, Western Electrician **31**, 287 (1902).
F. C. Perkins, Elektrochem. Zeitschr. **9**, 238 (1903).

Patente.

E. R. Taylor, U. S. P. Nr. 688 364, 702 117, 706 128, 805 501, 805 502, 871 971. D. R.-P. Nr. 150 826, 150 980, 162 629, 172 167.

[1]) Es sind hier nur die wichtigsten Abhandlungen zitiert. Im übrigen sei auf das Jahrbuch f. Elektrochem. (1901, S. 434; 1902, S. 459; 1903, S. 588; 1904, S. 618) verwiesen.

Die Erzeugung von Luftsalpetersäure.

Von Dr.-Ing. **Adolf Koenig** (Karlsruhe i. B.).

Vor etwa einem Jahrzehnt wurde die Nachricht verbreitet, daß die chilenischen Salpeterlager, von denen aus die Versorgung der ganzen Erde mit Natriumnitrat erfolgt, ihrer Erschöpfung nahe wären. Von welch großem Einfluß dies für die chemische Industrie wie für die Landwirtschaft wäre, erhellt aus der jährlich immer mehr steigenden Verbrauchsziffer, welche 1908 bereits nahezu 2 Millionen Tonnen betrug. Etwa vier Fünftel der ganzen Salpeterproduktion geht in die Landwirtschaft, und gerade in jüngster Zeit macht sich, der bequemen Anwendung der Nitrate halber gegenüber den anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln, eine unverhältnismäßige Steigerung in dem Bedarf an Chilesalpeter geltend.

Vergara[1]) hat berechnet, daß die Salpeterlager etwa um 1920 bereits erschöpft sein würden, und diese Angabe ist mehrfach reproduziert worden. Im Gegensatz dazu liegt eine Erklärung der chilenischen Regierung vor, nach welcher durch Ausbeutung der ärmeren Lager die Vorräte noch auf über 300 Jahre dem steigenden Konsum gerecht werden können. Trotz der Alarmrufe hat sich auch in der letzten Zeit keine wesentliche Änderung im Marktpreise des Salpeters geltend gemacht, so daß die letztere Angabe als die wahrscheinlichere gelten muß. Indessen hat die einmal erwachte Befürchtung den Ansporn für die Entwickelung einer neuen Industrie gegeben, deren Grundstein zwar schon vor mehr als 100 Jahren gesetzt worden ist, deren Lebensfähigkeit jedoch erst in der allerneuesten Zeit erkannt wurde.

Cavendish und Priestley wiesen 1785 die Bildung von Salpetersäure beim Durchschlagen von elektrischen Funken durch feuchte Luft nach. So interessant diese Beobachtung offenbar war, so blieb sie dennoch über 70 Jahre lang von der Technik so gut wie unbeachtet. 1859 erhielt Mme. Lefèbvre das erste Patent zur Darstellung der Salpetersäure aus Luft[2]) mittels elektrischer Funken. Von einer wirt-

[1]) Siehe Brode, Über die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme, S. 60. Halle a. S. 1905. Chem. Ind. 1904, S. 29. — [2]) Neuburger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, S. 1844. Donath und Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes 1907, S. 109.

schaftlichen Bedeutung dieser Erfindung ist begreiflicherweise nichts bekannt geworden, denn die elektrischen Hilfsmittel waren damals bei weitem unzureichend. Viel später erst (1892) beobachtete Crookes[1]), daß bei der Entladung eines Transformators hoher Spannung, welche in Luft eine flammenartige Erscheinung hervorruft, große Mengen nitroser Produkte gebildet werden; er zog daraus den praktischen Schluß, daß auf diese Weise eine technische Erzeugung von Salpetersäure aus Luft möglich sei, und erkannte als erster die hohe Bedeutung der synthetischen Nitratdarstellung als Rettung vor einer sonst unabwendbaren künftigen Salpeternot. Seine Vorstellung über den Mechanismus dieser Reaktion war keine klare; er hielt ihn für eine wirkliche wärmeliefernde Verbrennung, welche sich nur darum nicht durch die ganze Atmosphäre fortpflanze, weil ihre Wärmeentwickelung ungenügend sei. (Die Stickstoffoxydbildung ist vielmehr ein endothermer Prozeß, der nicht Wärme liefert, sondern verbraucht.)

Kurz nachher benutzten Rayleigh und Ramsay[2]) die „Hochspannungsflamme" zur Darstellung größerer Mengen von Argon, indem sie Luft mit überschüssigem Sauerstoff in einen großen Rundkolben leiteten, in dessen Mitte ein Wechselstrombogen hoher Spannung zwischen Platinelektroden brannte und dessen Wände mit Natronlauge ständig bespült wurden.

Rayleigh[3]) machte mit demselben Apparat auch Ausbeutebestimmungen an Stickoxyden und brachte es bis zu 49 g HNO_3 pro Kilowattstunde. (Zusammensetzung des Ausgangsgases: $N_2 : 2\,O_2$.) Die Rayleighsche Arbeit war ihrerseits wieder der Anlaß zu einer größeren Untersuchung von McDougall und Howles[4]), die die technische Ausarbeitung des gleichen Verfahrens bezweckte (hier wurden Verbrennungskammern und Absorptionsanlage getrennt angeordnet). Die Ausbeuten wurden auch etwas, doch nicht wesentlich gesteigert: mit Luft wurden maximal 34 g HNO_3, mit dem Rayleighschen Gemisch ($1\,N_2 : 2\,O_2$) 67 g HNO_3 pro Kilowattstunde gewonnen. Auffallenderweise war die bei bestimmter Luftgeschwindigkeit in der Zeiteinheit erzeugte Menge von Stickoxyden nahezu unabhängig von der Stromstärke im Bogen; es schien, als ob die Flamme es nur bis zu einer bestimmten Konzentration an Stickoxyd kommen ließe, die nicht überschritten werden könne, die sich aber schnell einstellte; aller Mehraufwand ging danach nutzlos als Wärme durch Strahlung und Leitung verloren. Die Technik zog daraus die Lehre, daß man nicht mit relativ kurzen, dicken Bögen (mit großer flammenartiger Aureole) arbeiten dürfe, sondern bestrebt sein müsse, dünne Bögen von kurzer Lebensdauer zu erzeugen, deren rasche Aufeinanderfolge für die Stickoxydbildung vorteilhafter sei als ein einziger stationärer

[1]) Chem. News 65, 301 (1892). Brode, l. c. S. 11. — [2]) Phil. Trans. 186, 187 (1895). — [3]) Journ. Chem. Soc. (I) 71, 181 (1897). — [4]) Manchester Memoirs 4, 44, Nr. 13; vgl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 381 (1903). Thermodynamik technischer Gasreaktionen 1905, S. 255.

Bogen. So entstanden die viel besprochenen Verfahren von Bradley und Lovejoy und von Birkeland und Eyde, deren letzteres bereits in größtem Maßstabe erprobt wird und bis vor kurzem als das vollkommenste technische Verfahren der elektrischen Luftverbrennung galt, sowie eine Unzahl neuer Patente. Gefühlsmäßig bevorzugte man meist die intermittierende Entladung, Wechselstrombögen verschieden hoher Frequenz, gegenüber dem Gleichstrombogen, obwohl von Lepel[1]) mit letzterem bei Laboratoriumsversuchen bessere Resultate erzielt hatte, und seit Benutzung der Effektkohlen auch in gewöhnlichen Bogenlampen (hier als recht unwillkommene Beigabe) die Bildung nitroser Gase beobachtet werden konnte.

Der Befund von McDougall und Howles, daß bei ruhig brennender Hochspannungsflamme Erhöhung der Energie im Bogen die Ausbeute an Stickoxyden nicht verbesserte, war wissenschaftlich von Interesse. Wenn die Bildung des endothermen Stickoxyds in der Flamme nur bis zu einer gewissen Gleichgewichtskonzentration erfolgte, so war es vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus naheliegend, dieses Ergebnis einer bestimmten Bogentemperatur zuzuschreiben, die von der im Bogen verbrauchten Energie wenig abhängig sein mußte.

Die ersten, die daraus den Schluß zogen, daß die Stickoxydbildung im Lichtbogen rein thermischer Natur sei, waren Muthmann und Hofer[2]).

Von Berthelot[3]) lag aus dem Jahre 1877 eine Angabe vor, daß die Stickoxydbildung bei elektrischen Entladungen ausschließlich in der Funkenbahn selbst stattfinde, als Folge der dort herrschenden hohen Temperatur, daß dagegen die stille Entladung keine Oxydation des Stickstoffs zu bewirken vermöge. Erst 1906, kurz vor seinem Tode, veröffentlichte Berthelot[4]) Beobachtungen über eine Oxydation des Luftstickstoffs bei stillen Entladungen; sie führt, wie er angibt, in feuchter Luft direkt und ausschließlich zu Salpetersäure.

Muthmann und Hofer übertrugen Berthelots erste Anschauung auf den in Luft kontinuierlich brennenden Lichtbogen und entwickelten die Vorstellung, daß sich im Lichtbogen ein chemisches Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxyd herstellt, aus welchem man mit Hilfe der Wärmetönung der Stickoxydbildung und einfacher thermodynamischer Überlegungen einen Schluß auf die Bogentemperatur ziehen könne. Sie nehmen also auf irgend eine spezifisch elektrische Wirkung der Entladung keine Rücksicht und betrachten sie lediglich als einen hoch erhitzten Raum, in welchem sich das chemische Gleichgewicht einstellt; es bleibt nach dem Verlassen dieses Raumes infolge der sich verkleinernden Reaktionsgeschwindigkeit erhalten (Devilles heiß-kalter Raum).

[1]) Ber. 37, 712, 3470 (1904); 38, 2524 (1905). — [2]) Ber. 36, 438 (1903). — [3]) Ann. chim. phys. [5] 12, 449. — [4]) Ann. chim. phys. [8] 9, 145. Compt. rend. 142, 1367.

Diese Vorstellung hat vorübergehend allseitigen Anklang gefunden, da sie sich durch ihre Einfachheit empfahl, wenn auch manches an der Auffassung und der Arbeitsweise von Muthmann und Hofer auszusetzen war; im Prinzip wurde sie auch von Nernst acceptiert, mit der Ergänzung, daß in den kälteren Teilen der Flamme ein der Verschiebung des Gleichgewichts entsprechender Rückzerfall des Stickoxyds stattfinden müsse. Bei seinen eigenen Versuchen beschäftigte sich Nernst mit der thermischen Bildung von Stickoxyd bei vergleichweise niedrigen Temperaturen, wo er zwar das Gleichgewicht nicht erreichen, es aber mit Hilfe reaktionskinetischer Überlegungen aus Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds berechnen konnte, und wo die im heißen Platin- oder Iridiumrohr gebildete NO-Menge bei rascher Kühlung der austretenden Gase durch ein kapillares Rohr vollständig erhalten blieb. Auf diese Weise sollte erst das zuverlässige experimentelle Material gewonnen werden, das zur thermodynamischen Berechnung der Lichtbogentemperatur bei thermischer Auffassung des Phänomens dienen konnte. Da die Rohrversuche nur bis zu einer Temperatur von etwa 1920° C ausführbar waren, zog Nernst noch die Resultate von Knallgasexplosionsversuchen (Explosion von Knallgas-Stickstoffgemischen) zur Vervollständigung seiner Gleichgewichtstabelle herbei. Mit Hilfe weitgehender vereinfachender Annahmen, die dabei nötig waren, fand Nernst eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, so daß die Aufstellung einer für ein weites Temperaturgebiet zutreffenden Näherungsformel für die Änderung der Gleichgewichtskonstante der Stickoxydbildung mit der Temperatur möglich war.

Daß die Stickoxydbildung bzw. -zersetzung in den von Nernst und Jellinek[1]) benutzten, durch Wechselstrom geheizten Metallrohröfen rein thermischer Natur war, kann als ziemlich sicher angenommen werden. Dagegen bleibt allerdings noch die Frage zu entscheiden, ob dies auch für den Fall der Lichtbogenentladung in Luft zutrifft.

Was ist nun ein Lichtbogen? Die moderne Physik bezeichnet mit diesem Namen im Gegensatz zu stiller Entladung und Glimmstrom diejenige Entladungsform der Elektrizität durch ein gasförmiges Medium, welche durch vergleichsweise niedrige Spannung und hohe Stromstärke gekennzeichnet ist; die Kathode, d. i. die Austrittsstelle des negativen Stromes aus der festen oder flüssigen Stromzuleitung in das Gas, muß dabei stets weißglühend sein. Mit J. J. Thomson sprechen wir von einer starken Ionisation, also dem Vorhandensein einer recht großen Zahl elektrisch geladener Gasteilchen auf der Bogenbahn, und denken uns dieselbe hervorgebracht durch den Stoß kleiner Projektile, der negativen Elementarquanten oder Elektronen, welche aus der weißglühenden Kathodenoberfläche in großer Zahl austreten, auf die neu-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 213 ff. (1906).

tralen Gasmoleküle. Es herrscht somit in einem stabilen Lichtbogen ein stationärer Zustand, der bei Stromunterbrechung gestört wird: Die Ionen verschwinden bis auf einen sehr geringen Bruchteil, und nur die Wirkung ihrer heftigen Bewegung bleibt noch bestehen: die hohe Temperatur an der Stelle des eben verloschenen Lichtbogens und im Falle eines zusammengesetzten Gases die chemischen Umsetzungsprodukte.

Nun entsteht die Frage: Sind die chemischen Reaktionen im Lichtbogen nur eine Folge der in demselben herrschenden hohen Temperatur (rein thermische Wirkung des Bogens) oder ist die elektrische Strömung dabei von prinzipieller Bedeutung?

In letzterem Sinne hatte v. Lepel[1]) die Frage beantwortet auf Grund polarer Unterschiede bei der Stickstoffoxydation im Gleichstrombogen; zu einer scharfen Formulierung seiner Vermutung ist er aber nicht gekommen. So erklärt sich, daß in Ermangelung einer besseren Theorie die Hypothese rein thermischer Bogenwirkung den meisten Anklang fand, da sie allein die Möglichkeit einer einfachen rechnerischen Behandlung des Problems gewährte. Sie bildete auch die Grundlage einer Reihe von Vorträgen, insbesondere der Vortragsserie über das Luftaktivierungsproblem auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Dresden 1906. In der anschließenden Diskussion brachte aber Warburg gewichtige Gründe gegen diese unleugbar einseitige Auffassung der Bogenwirkung vor; abgesehen von photochemischen Wirkungen, deren Möglichkeit nicht ausgeschlossen sei, habe man es im Bogen mit bewegten Ionen und Elektronen zu tun, die vielleicht für die Stickstoffoxydation im Bogen eine ebenso entscheidende Rolle spielen, wie bei der unzweifelhaft niedrig temperierten stillen Entladung[2]).

In weiterer Ausführung dieses Gedankens haben F. Haber und A. Koenig[3]) neue Untersuchungen angestellt, bei welchen durch eine besondere Wahl der Versuchsbedingungen so hohe Stickoxydkonzentrationen mit Hilfe des Lichtbogens erhalten wurden, daß die Deutung der Resultate auf rein thermischem Wege nicht mehr ausreichend erscheint. Sie nehmen vielmehr als primäre Ursache der Stickoxydbildung den Elektronenstoß an und entwickeln die Vorstellung, daß dem thermischen Zustande der Luftflamme ein nicht thermischer Zustand im Lichtbogen selbst vorangehe, wobei die Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten von der Maxwell-Boltzmannschen Wahrscheinlichkeitsformel verschieden ist. Aus dieser Vorstellung, sowie aus den Ergebnissen der Untersuchungen von Haber und Koenig (ungewöhnlich hohe Stickoxydkonzentrationen) ergibt sich die praktische Folgerung, daß die theoretisch möglichen Ausbeuten nicht mehr durch die thermische Rechnung begrenzt zu sein brauchen. Es ist demnach die Möglichkeit

[1]) Ber. 36, 1251 (1903); 37, 712 (1904). — [2]) Vgl. die Untersuchungen von E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 20, 743 (1906); 23, 209 (1907). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 725 (1907); 14, 689 (1908).

nicht ausgeschlossen, daß man mit solchen kalten Lichtbögen, wie Haber und Koenig sie empfehlen, zu einer wesentlichen Verbilligung der Luftverbrennungsverfahren wird gelangen können.

Was nun die technische Ausübung der Salpetergewinnung aus Luft betrifft, so darf bei den jüngsten großen Erfolgen von Birkeland und Eyde in Notodden und der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen (Versuchsfabrik in Kristianssand in Südnorwegen) nicht der Pionierarbeit früherer Forscher und Techniker vergessen werden. Sehen wir ab von den ersten Patenten von Mme. Lefèbvre (1859) und Prim (1886), welche praktische Erfolge nicht zeitigen konnten und in Vergessenheit gerieten, so ist es interessant zu sehen, daß die rein theoretische Arbeit von Rayleigh der Anstoß wurde für den ersten Versuch in etwas größerem Maßstabe, den Mac Dougall und Howles unternahmen. Ihr Verfahren, welches einfach darin bestand, einen hochgespannten Wechselstromlichtbogen in einem weiten, nach oben konisch verjüngten Gefäß zwischen horizontalen Platinelektroden brennen zu lassen und die mit Stickstoffoxyden beladenen Gase durch ein Absorptionssystem zu saugen, ergab Resultate, die immerhin zu Hoffnungen berechtigten[1]). Der prinzipielle Fehler, der dem Verfahren noch anhaftete, war die lange Luftflamme, die sich über dem Lichtbogen erhob. In dieser zersetzt sich nämlich ein Teil des primär gebildeten Stickoxyds, wie dies zuerst von Brode[2]) nachgewiesen wurde.

Der Befund, daß stets nur ein relativ kleiner Teil der Luft zu Stickoxyd umgesetzt werden konnte, führte Muthmann und Hofer zu ihren bekannten Untersuchungen über das Stickoxydgleichgewicht im Lichtbogen, deren eingangs bereits Erwähnung getan wurde. Sie kamen, wie schon gesagt, zu dem Schlusse, daß die Wirkung eine rein thermische und derjenigen der Devilleschen heiß-kalten Röhre analog sei. Diese Vorstellung ermöglichte dann eine einfache Berechnung über das theoretisch mögliche maximale Ausbringen von Salpetersäure auf elektrischem Wege. Überlegungen und Rechnungen dieser Art wurden außer von Muthmann und Hofer von Haber, Nernst, Foerster u. a. angestellt.

Von der gegenteiligen Ansicht ausgehend, daß nämlich die Stickoxydbildung kein thermisches, sondern ein typisch elektrisches Phänomen sei und dementsprechend von verschiedenen Faktoren, wie Art des Stromes und der Entladung, Elektrodenmaterial, Feuchtigkeitsgrad der Luft usw., abhänge, stellte v. Lepel auf seinem Gute Wieck in Pommern zahlreiche, doch ziemlich primitive Versuche an. Er wollte vor allem Apparate bauen, die den Landwirt in den Stand setzen sollten, in kleinem Maßstabe das für ihn notwendige Quantum Dünger selbst zu erzeugen und damit vom Marktpreise des Salpeters unabhängig zu

[1]) Im günstigsten Falle wollen sie eine Ausbeute von 34 g HNO_3 pro Kilowattstunde erhalten haben, bei einem Gehalt von fast 7,5 Proz. NO. Vgl. Haber, l. c. — [2]) l. c.

werden [1]). Ebenfalls aus der Vorstellung heraus, daß die elektrischen Verhältnisse des Lichtbogens von Einfluß auf die Ausbeute seien, entstand das Verfahren des „Initiativkomitees zur Herstellung stickstoffhaltiger Produkte" in Fribourg, nach welchem durch Benutzung hochfrequenter Wechselströme (6 bis 10000 Wechsel in der Sekunde) eine Steigerung der Ausbeute sich sollte erzielen lassen [2]). Auch dieses Verfahren ist über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen.

Das Verdienst, die Salpetersäuredarstellung aus Luft zuerst in größerem Maßstabe und mit Hilfe sinnreicher Apparate versucht zu haben, gebührt den Amerikanern Bradley und Lovejoy. Ihre Methode ist durch die Mitteilung von Haber [3]) allgemein bekannt geworden. Das Wesen derselben ist die Erzeugung einer großen Zahl kleiner Lichtbogen von kurzer Lebensdauer unter Zuhilfenahme mechanischer Abreißvorrichtungen. Obwohl die Ausbeuten an Salpetersäure den Angaben der Erfinder zufolge ganz hervorragend gute waren, hat doch die von ihnen gegründete Atmospheric Products Co. zu arbeiten aufgehört. Vermutlich hat die relativ komplizierte Konstruktion der Entladungsapparate hierzu in erster Linie Veranlassung gegeben.

Inzwischen waren auch Birkeland und Eyde mit ihrem neuen Elektromagnetofen an die Öffentlichkeit getreten. Sie ermöglichten mit ihm zum ersten Male den Großbetrieb. Während der Apparat von Bradley und Lovejoy trotz vergleichsweise größerer Dimensionen nur etwa 10 KW Energie aufnahm, lassen sich nach Birkeland und Eyde bis etwa 500 KW in einem einzigen Lichtbogen zur Wirkung bringen. Die Mittel, durch welche dieser Erfolg erzielt wurde, sind die denkbar einfachsten. Ein starkes Magnetfeld breitet den Lichtbogen zu einer gewaltigen Scheibe aus [4]), vermeidet somit einen Kurzschluß zwischen den einander fast berührenden Elektroden und gestattet, einen großen Teil der Maschinenspannung im Ofen nutzbar zu verwerten (ein Teil muß durch vorgeschaltete induktive Widerstände abgedrosselt werden); die Lichtbogenscheibe brennt in einem engen gemauerten Ofen und muß von dem ganzen Luftquantum, das in den Ofen geschickt wird, durchsetzt werden. O. N. Witt sagt hierüber in seiner bekannten Beschreibung:

„Die den Öfen entströmende elektrisierte Luft stellt sich dar als ein Gemisch unverbrauchten Sauerstoffs und Stickstoffs mit kaum 2 Proz. Stickoxyd. Durch den überschüssig vorhandenen Sauerstoff geht dieses Stickoxyd freiwillig in Stickstofftetroxyd (Untersalpetersäure) über. Aus dieser kann in bekannter Weise Salpetersäure durch innige Berührung mit Wasser gewonnen werden, wobei aufs neue Stickoxyd frei wird.

---

[1]) Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs. Greifswald 1903, Verlag J. Abel. Vgl. auch Brode, l. c., S. 21. — [2]) Vgl. Brode, l. c., S. 16. Donath-Frenzel, l. c., S. 115. — [3]) Z. f. Elektrochem. 9, 381 (1903). — [4]) Vgl. z. B. O. N. Witt, Chem. Ind. 1905, S. 699 ff. Donath-Frenzel, l. c., S. 132 ff. (1907).

Dieses muß wieder in Stickstofftetroxyd übergehen, um neue Mengen Salpetersäure zu liefern. Die Überführung des Stickoxyds in Salpetersäure stellt sich somit dar als eine Zeitreaktion, der Gesamtgehalt der elektrisierten Luft an gebundenem Stickstoff kann niemals auf einmal gewonnen werden.

„Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Nutzbarmachung der Dämpfe, welche bei der Fabrikation von Salpetersäure infolge einer Zersetzung derselben entweichen, jedoch mit dem Unterschiede, daß die aus dem Birkeland-Eyde-Ofen hervortretenden Gase sehr heiß und viel verdünnter sind, als die in der Salpetersäurebereitung auftretenden.

Die abgekühlten Gase gelangen in Oxydationsräume, große, mit säurefesten Steinen ausgesetzte Türme, welche keinen anderen Zweck haben, als den Lauf der Gase so zu verlangsamen, daß das abgekühlte Stickoxyd Zeit hat, sich seiner Hauptmenge nach zu Stickstofftetroxyd zu oxydieren. Nun wandern die Gase in die Absorptionsräume. Diese sind in sinnreicher Anpassung an die Hilfsmittel des Landes (Norwegen) aus gewaltigen Granitplatten zusammengefügt und mit Quarz gefüllt. Über diese Füllung rieselt ununterbrochen ein Wasserstrom, der durch eine auf dem Turm stehende originelle Apparatur in gleichmäßiger Weise über den ganzen Querschnitt des Turmes verteilt wird. Die unten aus dem Turm abfließende Salpetersäure wird durch Montejus immer wieder nach oben gedrückt, sie reichert sich daher an bis zu einem Gehalt von 50 Proz. Mit dieser Konzentration wird sie dem Betriebe entzogen.

Die in Notodden jetzt[1]) im Betriebe stehenden drei großen Öfen mit einem Gesamtverbrauch von 1500 KW werden durch acht derartige Türme bedient. Dieselben genügen, um den Gehalt dieser Gase an Oxyden des Stickstoffs so weit herabzubringen, daß eine weitere Behandlung mit Wasser zwecklos wäre. Es folgen daher zwei mit Kalkmilch gespeiste hölzerne Türme, sowie endlich eine mit festem Kalk beschickte Kammer. Hier wird das noch in den Gasen vorhandene und sich immer noch mit Luftsauerstoff oxydierende Stickoxyd hauptsächlich in der Form von Calciumnitrit fixiert. Es werden Laugen erhalten, deren weitere Nutzbarmachung zurzeit so erfolgt, daß sie in geschlossenen Gefäßen mit einem Teil der in den Granittürmen gewonnenen Salpetersäure übersättigt werden. Die dabei entweichenden konzentrierten salpetrigen Gase werden in die Granittürme zurückgeleitet und dort mit Leichtigkeit absorbiert.

Die gewonnene verdünnte Salpetersäure wird in Notodden dadurch in handelsfähige Form gebracht, daß man sie mit Kalkstein neutralisiert. Die so erhaltene Calciumnitratlauge wird mit derjenigen vereinigt,

[1]) Im Jahre 1905; inzwischen ist die Anlage in Notodden nach Ausbau der Svaelgfos-Wasserkraft (etwa 30000 PS) um ein Vielfaches vergrößert worden.

welche aus den Kalktürmen stammt, und eingedampft. Man erhält Calciumnitrat in geschmolzenem Zustande, welches in eiserne Trommeln abgelassen wird und in denselben erstarrt. Dieses neue Produkt hat sich auf dem Chemikalienmarkt rasch eingebürgert und vielfache Anwendungen gefunden, so daß schon jetzt die Nachfrage das Angebot übersteigt.

Die geschilderte Anlage zu Notodden funktioniert befriedigend, und ihre Produktion dürfte auf über 1500 kg wasserfreie Salpetersäure (HNO_3), oder eine entsprechende Menge irgend welcher Nitrate, zurzeit Calciumnitrat, pro Tag veranschlagt werden. Die Gestehungspreise sind solche, daß ein Verkauf zu gleichem Stickstoffgrundpreis, wie ihn der jeweilige Marktpreis für Chilesalpeter ergibt, einen guten Nutzen läßt."

Genau so wie man durch magnetisches Verblasen eine stabile Lichtbogenscheibe verhältnismäßig großer Spannung und großer Ausdehnung erhalten kann, so läßt sich derselbe Effekt auch durch die bloße Luftströmung und durch elektrodynamische Wirkung erreichen. Dieses Prinzip, das auch dem bekannten Hörnerblitzableiter zugrunde liegt, wurde für die Zwecke der Stickoxydbereitung aus Luft bereits von der Atmospheric Products Co. empfohlen, aber merkwürdigerweise nicht angewandt[1]). Auch Naville und Guye[2]) hatten bereits bei Funkenentladungen die günstige Wirkung eines schnellen Luftstromes konstatieren können. In neuerer Zeit wird das Hörnerblitzableiterprinzip technisch angewandt in den Apparaten von Pauling und der Salpetersäure-Industriegesellschaft Gelsenkirchen (Fabrik in Patsch bei Innsbruck), welche in ihren neuesten Patenten dasselbe Verfahren auch für die Umsetzung größerer Energiemengen in einem einzigen Apparat ausgebildet haben[3]).

Statt die Lichtbogenflamme durch magnetische bzw. elektrodynamische Kräfte oder durch geeignete Luftströmung zu einer Kreisscheibe oder einem fächerartigen Gebilde zu verblasen, kann man mit denselben Mitteln auch zwischen konzentrischen ring- oder zylinderförmigen Elektroden einen Bogen von gleichbleibender Länge rotieren lassen. Um die technische Ausgestaltung dieser zuerst von A. J. Petersson[4]) vorgeschlagenen Methode hat sich in neuester Zeit J. Moscicki[5]) besonders bemüht. Nach den von Moscicki mitgeteilten Ausbeutezahlen scheint das Verfahren mit dem Paulingschen ungefähr gleichwertig zu sein; man erhält damit etwa 60 g HNO_3 pro Kilowattstunde bei einem Gehalt von 1 bis $1^1/_2$ Proz. NO in der den Ofen verlassenden Luft. (Die Ausbeuten beim Birkeland-Eyde-Verfahren sind etwas höher.)

---

[1]) Donath-Frenzel, S. 118—120. — [2]) D. R.-P. Nr. 88320; Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 204. — [3]) D. R.-P. Nr. 202764, 203747. Vgl. den Vortrag von F. Russ, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 544 (1909). — [4]) D. R.-P. Nr. 183041. Vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 230 (1907). — [5]) D. R.-P. Nr. 198240, 209959 und andere Patente. Vgl. auch Moscicki, E. T. Z. 28 (1907).

Ein von den beschriebenen stark abweichendes Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (Versuchsfabrik in Kristianssand in Südnorwegen) ist kürzlich zu großer Bedeutung gelangt, da es im Verein mit der denkbar größten Einfachheit die höchsten Ausbeuten an Stickoxyd, auf die Krafteinheit berechnet, liefern soll [1]). Es ist ihr gelungen, stabile Lichtbogen bisher unerreichter Länge in metallischen Röhren zu erhalten, durch welche die Luft in zweckmäßig wirbelnder Bewegung hindurchstreicht. Es können in diesen Rohröfen ohne Kurzschlußgefahr die gleichen Energiemengen zum Umsatz gebracht werden, wie in dem bedeutend größeren, teureren und durch den Magneten komplizierteren Apparat von Birkeland und Eyde. Die Zündung erfolgt so, daß die Entladung von der einen, in der Achse isoliert angebrachten Elektrode zunächst auf dem kürzesten Wege zur geerdeten metallischen Wand übergeht, dann aber sofort durch die Luftströmung in die Länge gezogen wird und schließlich ruhig in der geometrischen Achse des Rohres brennt.

Die beiden Verfahren von Birkeland-Eyde und der B. A. S. F. treten laut Mitteilungen der Tagespresse in technischen Wettbewerb an der Stelle der im Bau begriffenen Riesenunternehmungen in Norwegen am Rjukan-Fos und anderwärts (120000 bis 200000 PS), während der ökonomische Wettbewerb durch die Vereinigung der beiden Interessenten bereits ausgeschaltet ist.

Alle diese heute technisch angewandten Verfahren sind im großen und ganzen einander gleich zu setzen, soweit die Ausbeute in Frage kommt, denn sie arbeiten elektrisch alle mit demselben Hilfsmittel, dem langgezogenen Hochspannungsstarkstrombogen (50 bis 150 Amp. bei etwa 3000 bis 5000 Volt) in Luft von Atmosphärendruck. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Verfahren sind vielmehr konstruktiver Natur. Die früher erwähnte Berechnung der theoretischen Ausbeute bei Annahme einer rein thermischen Bogenwirkung, welche beim ungekühlten Lichtbogen bei Atmosphärendruck angenommen werden kann, ist ohne Berücksichtigung irgend welcher Wärmeregeneration durchgeführt worden. Es wurde eine willkürliche Annahme über die Lichtbogentemperatur gemacht, aus der spezifischen Wärme der Luft die zur Erhitzung des ganzen Luftquantums nötige Wärme, sowie die für die Bildung des thermodynamisch möglichen Stickoxydgehaltes verbrauchte Wärme berechnet, woraus sich somit bei Vernachlässigung teilweisen Rückzerfalles des Stickstoffs im Abkühlungsgebiet ein theoretischer Maximalwert für die Ausbeute ergab. Haber berechnet [2]) für einen Lichtbogen von 4200° absolut 134 g [3]) HNO_3 pro Kilowattstunde. In der Praxis ist etwa die Hälfte erreicht worden (so lauten wenigstens die Angaben von Birkeland und Eyde), und dies war der Anlaß zu ver-

[1]) Schönherr, E. T. Z. **30**, 365, 397 (1909). — [2]) Thermodynamik, S. 251. Infolge eines Versehens ist hier die Zahl 212 g HNO_3 angegeben. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 538 (1906).

schiedenen Aussagen, daß nicht mehr viel Aussicht bestände, die Ausbeuten noch zu steigern. Berücksichtigt man aber, daß man bei der technischen Erzeugung von nitrosen Gasen aus Luft nur Konzentrationen erreicht, welche im Gleichgewicht Temperaturen entsprechen, bei denen die Geschwindigkeit der Reaktion noch sehr träge ist, so erscheint das Bestreben, die Lichtbogengase behufs Vermeidung der Rückzersetzung des Stickoxyds abzuschrecken, nicht die vielfach erörterte Wichtigkeit zu besitzen, und man kann an eine Regeneration der dem Gase zugeführten Wärme denken. Wird von dem Gesichtspunkte idealer Wärmegeneration aus, wobei freilich nur äußerst verdünnte Gase erhalten werden können, die thermische Rechnung geführt, so ist theoretisch nur für die latente Wärme der Stickoxydbildung Energie aufzuwenden, und als Maximalwert der Ausbeute ergibt sich die Menge von 2,5 kg HNO_3, auf die Kilowattstunde berechnet. Danach würden dann die bisher erreichten Ausbeuten nur etwa 2 bis 3 Proz. der theoretischen betragen. Eine teilweise Regeneration findet im technischen Betriebe von Birkeland und Eyde bereits statt, indem mit den heißen Ofengasen Dampfkessel, Eindampfapparate u. dgl. betrieben werden. Aber der größte Teil des Wärmegefälles zwischen dem heißen Lichtbogen und den umgebenden kalten Gasen bleibt vorläufig ganz unausgenutzt.

Ein interessanter Vorschlag in dieser Hinsicht liegt in einem Patent von Helbig[1]) vor, sowie in einem solchen von Pauling[2]). Beide streben möglichste Regeneration an. Die heißen Abgase wärmen bei Helbig die zuströmende Luft vor. Der innerste mit Kalk oder Magnesia ausgefütterte Ofenraum ist in seiner ganzen Masse in höchster Glut und wird von der elektrischen Flamme vollständig erfüllt. Bei Paulings Ofen liegt der Erhitzungsraum zwischen zwei großen Wärmespeichern; der Luftstrom wird abwechselnd umgestellt, so daß die Frischluft stets in den vorher von den Abgasen erhitzten Kanälen vorgewärmt wird. Es scheint, als ob die mangelhafte Feuerfestigkeit der bisher benutzten Ofenmaterialien Schuld trägt, daß diese Vorschläge noch keine technischen Erfolge aufzuweisen haben.

Die Weiterverarbeitung der nitrosen Gase, wie sie in Notodden stattfindet, ist bereits oben bei Wiedergabe des betreffenden Abschnittes aus Witts Vortrag geschildert worden. Bei der Absorption mit Wasser finden wahrscheinlich zwei Reaktionen statt. Zuerst werden nach der Gleichung

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Salpetersäure und salpetrige Säure zu gleichen Teilen gebildet. Letztere zerfällt aber, besonders bei höherer Säurekonzentration, leicht nach dem Schema

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

---

[1]) D. R.-P. Nr. 198864. Vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 246 (1907). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 254 (1907).

und liefert Salpetersäure und Stickoxyd, welch letzteres erst neuen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen muß, um absorbierbares NO_2 zu bilden. Dadurch erklärt sich, daß der erste Turm fast HNO_3-freie etwa 50prozentige Salpetersäure liefert, während im letzten (Kalk-) Turm aus dem Rest $NO + NO_2$ nur Nitrit entsteht. Anfangs wurde ausschließlich in der von Witt geschilderten Weise gearbeitet und als Endprodukt nitritfreies normales oder basisches Calciumnitrat erzeugt. Läßt man dagegen die noch warmen nitrosen Gase statt auf Wasser direkt auf Natronlauge einwirken, so erhält man nitratfreies Natriumnitrit [1]). Dieses Verfahren ist wegen der hohen Nitritpreise unter Umständen rentabler als das erstgenannte, und man hat ihm deshalb in letzter Zeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt; in Kristianssand (Badische Anilin- und Sodafabrik) wird ausschließlich Nitrit produziert. Zur Herstellung konzentrierter Salpetersäure kann man z. B. fertigen Kalksalpeter wie Chilesalpeter mit konzentrierter Schwefelsäure zur Umsetzung bringen; unwillkommen ist dabei nur die Schwerlöslichkeit des entstehenden Calciumsulfats. Ein Verfahren zur direkten Herstellung konzentrierter HNO_3 aus nitrosen Gasen ist Pauling bzw. der Salpetersäure-Industriegesellschaft [2]) patentiert worden. Pauling mischt den aus dem Lichtbogenofen kommenden heißen Gasen so viel Wasserdampf zu, daß bei entsprechender Kühlung nur ein relativ hoch siedendes Salpetersäure-Wassergemisch sich kondensiert. Die Kondensationsröhren können aus Eisen sein, da dieses von konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen wird. Von Pauling stammt auch ein im Besitze der Salpetersäureindustrie-Gesellschaft Gelsenkirchen befindliches Verfahren zur elektrolytischen Konzentration von Salpetersäure [3]). Eine große Anzahl Patente, die in der letzten Zeit angemeldet bzw. erteilt wurden, läßt erkennen, daß man das Problem der rationellen Aufarbeitung der nitrosen Gase auf verschiedenen Wegen zu lösen bemüht ist. Neben der Herstellung von Kalksalpeter, dessen Marktpreis sich nach dem des Chilesalpeters richten muß, erscheint die Fabrikation der wertvolleren Nitrite und der konzentrierten Salpetersäure aussichtsreich zu sein. Dagegen wäre es verfehlt, aus Salpetersäure z. B. durch elektrolytische Reduktion Ammoniak gewinnen zu wollen, da es eine Entwertung des Materials bedeuten würde.

Schließlich mag erwähnt werden, daß manche Erfinder die verdünnten nitrosen Gase ohne weitere Verarbeitung als Bleich- oder Desinfektionsmittel für Mehl u. dgl., also etwa wie ozonisierte Luft, benutzen wollen. Um für diesen Zweck mit Lichtbogen niedriger Spannung nitrose Gase bestimmter, gleichbleibender NO_2-Konzentration zu erzeugen, haben unter anderen Alsop, Mitchell und Parks, Johnson, Ayer [4]) Apparate konstruiert, bei welchen der Lichtbogen durch

[1]) D. R.-P. Nr. 188188. — [2]) D. R.-P. Nr. 196112. — [3]) D. R.-P. Nr. 180052. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 218—221 (1907).

mechanische Vorrichtungen abwechselnd gezündet und wieder abgerissen wird.

„Es wird", sagt Witt, „die Frage entstehen, ob die ganze Produktion an synthetischem Nitrat in Form von Calciumnitrat der geschilderten Form abgesetzt werden kann. Es ist anzunehmen, daß dies nicht der Fall sein wird. Unter diesen Umständen ist es wichtig zu konstatieren, daß sorgfältige und fortgesetzte Versuche eine vorzügliche Anwendbarkeit des Calciumnitrats als Düngemittel ergeben haben. Nur muß demselben für diesen Zweck eine etwas andere Form gegeben werden. Dieselbe verwertet die wenig bekannte Tatsache, daß es ein basisches Calciumnitrat gibt, welches pulverig und nur wenig hygroskopisch ist. In Berührung mit Feuchtigkeit und Kohlensäure, also im Ackerboden, zerfällt dasselbe in Calciumcarbonat und normales Nitrat. Dieses Salz verdient namentlich für kalkarme Böden den Vorzug vor Chilesalpeter, dem man nicht selten den Vorwurf gemacht hat, daß das in ihm enthaltene Natrium bei reichlicher Düngung die Vegetation schädigt. Das synthetische Nitrat hat ferner vor dem Chilesalpeter den Vorzug voraus, sicher frei zu sein von Perchlorat und überhaupt von allen Chlorverbindungen, was auch für seine Verwendung in der chemischen Industrie von großer Wichtigkeit ist.

„Ebenso leicht wie in der Form von Nitraten läßt sich der durch Elektrisierung der Luft verbrannte Stickstoff in der Form von Nitriten gewinnen, und es scheint mir möglich, daß diese von der Farbenindustrie in großer Menge benötigten Verbindungen in absehbarer Zeit nicht mehr durch Reduktion von Chilesalpeter, wie es jetzt üblich ist, sondern durch direkte Synthese aus der Luft dargestellt werden.

„Der Export von Chilesalpeter aus Südamerika hat so große Dimensionen angenommen, daß alle Wasserkräfte Europas nicht ausreichen würden, um bei den jetzigen Ausbeuten die Gesamtmenge des jetzt aus Südamerika zu uns kommenden Salpeters durch synthetische Nitrate zu ersetzen. Dabei ist die Aufnahmefähigkeit der Landwirtschaft für Nitrate groß genug, um eine erhebliche Vergrößerung der auf den Markt geworfenen Mengen zu gestatten, ohne daß ein starkes Sinken der Preise oder gar ein erbitterter Konkurrenzkampf zwischen natürlichen und künstlichen Nitraten zu befürchten wäre. Es ist vielmehr anzunehmen, daß das synthetische Produkt sich überall da einbürgern wird, wo Chlorfreiheit oder Natriumfreiheit erwünscht ist, also für viele Verwendungen in der chemischen Industrie und für gewisse Anforderungen der Düngerindustrie. Ganz langsam, und zwar in dem Maße, in welchem die Produktionsfähigkeit der südamerikanischen Salpeterfelder abnimmt, wird dann die Verwendung der synthetischen Nitrate steigen. Die dafür voraussichtlich erforderliche Zeit wird hoffentlich genügen, um die junge Industrie der synthetischen Nitrate, die in der kurzen Zeit von kaum drei Jahren lebensfähig geworden ist, so weit erstarken zu lassen, daß sie den größeren Aufgaben gewachsen sein wird, die

ihrer harren. Denn sie muß, wenn sie die auf sie gesetzten Hoffnungen erfüllen will, dereinst imstande sein, unseren Gesamtbedarf an Salpetersäure und Nitraten zu decken. Zu diesem Zweck wird sie auf die Dauer nicht mit den Ausbeuten zufrieden sein dürfen, die sie heute mit einer gewissen Genugtuung verzeichnet, weil sie wenigstens ihre Existenz als möglich erscheinen lassen, sondern sie wird lernen müssen, die Kräfte, die ihr zur Verfügung stehen, besser auszunutzen und mit ihrer Hilfe solche Ausbeuten zu erzielen, daß ein Mangel an Nitraten weder auf dem Gebiete der chemischen Industrie, noch auf demjenigen der Landwirtschaft eintreten kann.

„Wenn ihr das gelingt, dann wird auch sie ein Beispiel dafür sein, daß die von der Natur aufgespeicherten Vorräte, die in keinem Falle unerschöpflich sind, uns nur verliehen wurden, um unser Wissen und unser Können so zu vergrößern, daß wir dieser Vorräte nicht mehr bedürfen, sondern imstande sind, mit Hilfe der uns täglich neu zuströmenden Sonnenenergie unsere Aufgabe zu erfüllen und zu immer größerer Vollendung emporzusteigen."

Aus der Literatur der letzten Jahre.

K. Birkeland, Jahrb. der Radioakt. u. Elektronik **3**, 264—290 (1906).
J. Moscicki, E. T. Z. **28**, 1003, 1032, 1055 (1907).
O. Schönherr, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 1633—1637 (1908). E. T. Z. **30**, 365, 397 (1909).
F. Russ, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 544 (1909).
A. Bernthsen, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1167—1178 (1909).
E. Donath und K. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes, 250 S., 96 Abb. Verlag von Deuticke 1907.
K. W. Jurisch, Salpeter und sein Ersatz. 356 S., 45 Abb. Verlag S. Hirzel 1908.
O. N. Witt, Chem. Industrie **28**, 706 (1905).

Patentzusammenstellungen.

H. Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 75, 190, 210, 225, 237, 280 (1907).
Springfeldt, Elektrochem. Zeitschr. **14**, 91, 120, 144, 165, 184 (1907).
V. Hölbling und J. Preiß, Chem. Ind. **31**, 83 (1908).

Die Erzeugung von Ozon.

Von Dr. Ing. **A. Koenig** (Karlsruhe i. B.) und Dr. **G. Leithäuser** (Charlottenburg).

Ozon ist eine aktive Modifikation des Sauerstoffes. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von dunkelblauer Farbe, das durch Tiefkühlung mit flüssiger Luft zu einer tintenfarbenen Flüssigkeit kondensiert werden kann, die unter Atmosphärendruck bei etwa — 120° C siedet. Schon in sehr großer Verdünnung macht sich Ozon durch seinen intensiven Geruch bemerkbar, der zuerst angenehm erfrischend, dann aber heftig irritierend wirkt. Niedere Organismen, Bakterien usw., werden durch ozonhaltige Luft rasch abgetötet; diese Eigenschaft bedingt die zunehmende hygienische Bedeutung des Ozons für die Sterilisation von Trinkwasser. Als Oxydationsmittel wirkt Ozon energischer als gewöhnlicher Sauerstoff; komplizierte organische Verbindungen, Farbstoffe, übelriechende Substanzen usw. werden rasch zerstört. Wie z. B. bei der Rasenbleiche das im Lichte gebildete Ozon wohl das wirksame Agens ist, so dient künstlich ozonisierte Luft vorteilhaft in der Bleicherei des Leinens als Ergänzung zur Behandlung mit Hypochlorit.

Das Molekül des Ozons besteht aus drei Sauerstoffatomen, deren eines loser gebunden erscheint; bei seiner Betätigung als Oxydationsmittel wie auch bei Selbstzersetzung geht nämlich Ozon in gewöhnlichen zweiatomigen Sauerstoff über. Die thermochemische Reaktionsgleichung

$$2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2 + 68200\,\text{cal}$$ [1])

sagt aus, daß bei Umwandlung eines Mols Ozon (48 g) in Sauerstoff 34100 cal. frei werden, während umgekehrt mindestens diese Wärmemenge oder eine ihr äquivalente Menge chemischer, elektrischer oder Strahlungsenergie aufgewendet werden muß, um 48 g Sauerstoff in Ozon überzuführen. Dies gilt natürlich nur für den Fall, daß die Reaktion umkehrbar, also unendlich langsam stattfindet, und ergibt nach Umrechnung auf das technische Arbeitsmaß der Kilowattstunde die Menge von 1,2 kg Ozon pro Kilowattstunde als höchste theoretisch mögliche Ausbeute. Praktisch wird diese Ausbeute bei weitem nicht erreicht; die besten Ozonapparate liefern nur wenige Prozent dieser maximalen Menge.

[1]) St. Jahn, Zeitschr. f. anorg. Chem. 60, 292 (1908).

Die Selbstzersetzung des Ozons ist ein freiwillig verlaufender Vorgang, dessen Geschwindigkeit von der Temperatur und der Konzentration abhängt. Schwach ozonisierte atmosphärische Luft verliert ihren Ozongehalt bei Zimmertemperatur vergleichsweise langsam, bei 200° C schon ziemlich rasch und bei 1000° praktisch momentan. Reines Ozongas, wie es durch Verdampfung von flüssigem Ozon erhalten werden kann, ist explosiv; wird nämlich die durch Zersetzung eines kleinen Teiles des Ozons erzeugte Wärme nicht rasch genug abgeleitet, so steigt die Temperatur und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit: die Reaktion beschleunigt sich selbst und nimmt explosionsartigen Charakter an. Flüssiges Ozon ist in reinem Zustande nicht explosiv, doch kann es durch Berührung mit oxydablen Stoffen leicht zu heftiger Explosion gebracht werden; es ist also auf alle Fälle große Vorsicht bei der Handhabung dieses Stoffes geboten.

Wenn auch die Reaktion des Ozonzerfalls leicht und mit erheblicher Wärmetönung stattfindet, so folgt daraus nicht, daß sie quantitativ verläuft. Vielmehr macht sie bei einem Punkte Halt, bei welchem neben viel Sauerstoff eine sehr kleine, unter Umständen analytisch nicht nachweisbare Menge Ozon im Gleichgewicht bestehen bleibt. Die Thermodynamik gibt darüber Aufschluß, wie sich das Massenverhältnis zwischen Sauerstoff und Ozon im Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt. Auf Grund von experimentellen Daten, deren Diskussion uns hier zu weit führen würde, ist von Nernst[1]) berechnet worden, daß bei 1300° C etwa 0,1 Proz., bei 2000° C etwa 1 Proz. und bei 4500° C etwa 10 Proz. O_3 neben O_2 sich im Gleichgewicht befinden würden. Die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht sich herstellt, ist schon bei 1000° sehr groß, und es besteht deshalb keine Hoffnung, durch entsprechend rasche „Abschreckung" des erhitzten Gasgemisches den direkten experimentellen Nachweis für die berechneten Zahlen zu liefern, da in der Abkühlungsperiode fast alles Ozon wieder zerfällt. So hatte sich auch Clement[2]) vergeblich bemüht, die Bildung von Ozon an elektrisch glühenden Oxydstäbchen (Nernst-Glühkörpern) nachzuweisen; erst Franz Fischer[3]) gelang dies durch Eintauchen des Glühkörpers in flüssige Luft. An der etwa 2000° C heißen Oberfläche des Stiftes verdampft die Luft natürlich sofort, hemmt aber dadurch den Wärmeübergang vom Stift in die Flüssigkeit. In dem dünnen Gashäutchen (Leidenfrostsches Phänomen) herrscht demnach ein enormes Temperaturgefälle. Geringe Mengen Ozon, die sich auf dieser kurzen Strecke bilden, lösen sich in der flüssigen Luft und bleiben vor dem Rückzerfall bewahrt; gegen den Stift zu verdampft wegen des viel tieferen Siedepunktes nur Luft, und die Flüssigkeit reichert sich immer mehr an Ozon an.

---

[1]) Vgl. Fischer und Braehmer, Ber. **39**, 966 (1906). — [2]) Ann. d. Phys. **14**, 334 (1904). — [3]) Ber. **39**, 940 (1906).

Bläst man aus einer engen spaltförmigen Düse Luft in kräftigem Strome gegen einen glühenden Nernststift oder bewegt man diesen mit großer Geschwindigkeit, läßt ihn z. B. in einer geeigneten Vorrichtung rasch rotieren, so wird ebenfalls Ozon gebildet, freilich nur in geringer Konzentration und mit schlechter Ausbeute. So fand Franz Fischer bei einer Luftgeschwindigkeit von etwa 60 m/sek. etwa 0,03 Proz. Ozon; die Ausbeute, bezogen auf die vom Glühkörper verbrauchte Energie, betrug etwas über 1 g Ozon pro Kilowattstunde. Daß trotz der technisch ungünstigen Resultate an eine gewerbliche Verwertung dieser Methode gedacht worden ist, beweist das Österr. Pat. Nr. 36420, Kl. 12 der A.-E.-G. Berlin, dem die Untersuchungen Franz Fischers zugrunde liegen.

Ozon bildet sich bei vielen chemischen Prozessen durch sogenannte gekoppelte Reaktionen, indem ein Vorgang mit positiver Wärmetönung, wie z. B. die langsame Oxydation des Phosphors, die zur Bildung des Ozons nötige chemische Energie liefert. Die gesamte freie Energie des Systems nimmt natürlich ab, der in Ozon umgewandelte Teil des Sauerstoffes dagegen hat eine Zunahme seiner freien Energie erfahren.

Bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen, z. B. verdünnter Schwefelsäure, mit unangreifbaren Anoden (Platin) kann an diesen neben Sauerstoff auch Ozon entstehen, und zwar wird seine Bildung durch hohe Stromdichte und starke Kühlung begünstigt. Unter besonders günstigen Versuchsbedingungen sind bis zu 28 Proz. Ozon im Anodengas erhalten worden [1]). Obwohl die elektrolytische Methode die direkte Erzeugung hochprozentiger Ozon-Sauerstoff-Gemische ermöglicht, hat sie sich in der Technik nicht eingebürgert; die Energieausbeuten sind wohl besser als bei der „thermischen" Methode (Fischer erhielt 7 g O_3 pro Kilowattstunde bei einer Konzentration von 22 Proz. O_3 im Anodengas), doch sind sie noch klein im Verhältnis zu den durch elektrische Gasentladungen erhaltenen Mengen.

Ebensowenig technisch brauchbar, wenn auch wissenschaftlich von großem Interesse, ist die Bildung von Ozon durch ultraviolettes Licht, wie es besonders reichlich von Quecksilberdampflampen aus Quarz- oder Uviolglas ausgesendet wird. Der Mechanismus dieser photochemischen Ozonbildung ist noch wenig aufgeklärt, wie überhaupt photochemische Reaktionen, bei denen ständige Energiezufuhr in Gestalt hochfrequenter elektromagnetischer Schwingungen stattfindet, sehr komplizierter Natur sind. Ultraviolettes Licht wirkt sowohl ozonisierend wie ionisierend, und diese beiden Wirkungen können sehr wohl organisch miteinander zusammenhängen (vgl. weiter unten).

Weitaus die größten Ozonmengen erhält man in der Weise, daß Sauerstoff oder Luft von leuchtenden elektrischen Entladungen ver-

[1]) Franz Fischer und Massenez, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 202, 229 (1907); D. R.-P. Nr. 187493.

gleichsweise hoher Spannung, sogenannten stillen Entladungen, getroffen wird; diese „elektrokinetische“ Methode, die allen technischen Ozonapparaten zugrunde liegt, mag deshalb etwas ausführlicher besprochen werden.

Über Ozonisierung durch stille Entladung.

Die Darstellung des Ozons in der Technik erfolgt durch die stille elektrische Entladung, die zumeist als Wechselstromentladung entweder aus dielektrischen Oberflächen oder metallischen Elektroden hervorgebracht wird in Apparaten, denen die Siemenssche Röhre zugrunde liegt. An sich kommt es für die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff oder atmosphärischer Luft nur auf die stille Entladung an. Man kann dieselbe ebensogut mit Gleichspannung von etwa 6000 bis 10000 Volt aus metallischen Elektroden, z. B. Spitzen oder kleinen Kugeln, die einer ausgedehnten Elektrode (Erdplatte) gegenüberstehen, erhalten. Dies Verfahren hat sich in der Technik wohl nicht eingebürgert, weil die Erzeugung und Verteilung von hochgespanntem Gleichstrom viel größere Schwierigkeiten macht als von hochgespanntem Wechselstrom.

Die „stille Entladung“ hat ihren Namen wohl erhalten im Gegensatz zu der mit großem Geräusch verbundenen Funkenentladung. Es fallen jedoch in den Begriff der stillen Entladung zwei verschiedene Entladungsformen, die auch hinsichtlich ihrer ozonisierenden Wirkung durchaus verschieden sind, die sich äußerlich durch die Lichterscheinungen, die bei ihnen auftreten, sowie durch die Stromstärke unterscheiden. Ladet man eine einer Erdplatte auf etwa 1 cm genäherte metallische Spitze in atmosphärischer Luft auf ein negatives Potential von ungefähr 7000 Volt, so bemerkt man mit unbewaffnetem Auge an der Spitze einen hellen bläulichen Stern. Steigert man das Potential und damit den durch das Gas fließenden Strom, so tritt im Gase getrennt von dem schon vorhandenen Licht durch einen dunklen Raum im Gase ein rötlicher breiter Büschel auf, während an der Erdplatte kein Licht auftritt. Dieser Entladungsvorgang entspricht demjenigen, welchen man in Geisslerschen Röhren bei einigen Millimeter Druck bei Luftfüllung beobachtet, was einem besonders klar wird, wenn man die leuchtende Spitze mit einem Mikroskop betrachtet. Der blaue Stern entspricht dem Glimmlicht, der rötliche Büschel der positiven Lichtsäule, der dunkle Raum ist der Faradaysche Dunkelraum. Man erkennt sogar, daß das Glimmlicht nicht direkt auf der Spitze aufsitzt, sondern durch einen weiteren Dunkelraum von dieser getrennt erscheint. Wichtig für diese Art der Entladung ist nun, daß ihre Charakteristik positiv ist, d. h. mit wachsender Stromstärke steigt das Entladungspotential der Elektroden. Läßt man die Stromstärke immer weiter zunehmen, so schlägt die Entladung oft plötzlich in eine andere Form der stillen Entladung um, die dem Lichtbogen ähnlich ist und eine negative Charakteristik aufweist. Bei positiv geladener Spitze bemerkt

man bei geringem Potentialunterschied der Elektroden zunächst eine rötliche Lichthaut an derselben, aus welcher sich bei wachsendem Potential ein verzweigter Büschel entwickelt. Die Fähigkeit, diesen Büschel zu liefern, der, wie man findet, für die Ozonisierung sehr wesentlich ist, geht den Spitzen oftmals nach längerem Gebrauch verloren, indem statt seiner an der Elektrode die Funkenentladung einsetzt. Man kann den Büschel wieder hervorbringen, wenn man vor die Spitzenelektrode eine winzige Funkenstrecke von 0,1 mm Länge vorschaltet. In diesem Falle kann man die stille Entladung mit einem weitverzweigten Büschel auch aus kleinen Kugeln von 1,5 bis 2 mm Durchmesser erhalten.

Verfolgt man nun die Ozonausbeute für eine bestimmte Elektrizitätsmenge, welche die stille Entladung in Sauerstoff oder Luft hervorbringt, wenn das Gas in raschem Strom an der Elektrode vorbeitritt, so findet man einen engen Zusammenhang zwischen derselben und der Lichtentwickelung bei der Entladung. Das Leuchten des Gases, das vom Strom durchflossen wird, ist an das Vorhandensein größerer Ionengeschwindigkeiten gebunden. In Sauerstoff, den man auf irgend eine Weise ionisiert hat, und in welchem sich die Ionen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegen können, erhält man niemals Ozon, wenn die Ionengeschwindigkeit so klein bleibt, daß kein Leuchten auftritt. Wenn man eine negativ geladene Spitze, die mit einer Stromstärke gespeist wird, daß das blaue Glimmlicht, nicht aber der rötliche Büschel ausgebildet ist, in verschiedene Entfernungen von einer Erdplatte bringt und bei konstant gehaltenem Strom die erhaltene Ozonmenge bestimmt, so ergibt diese sich unabhängig von der Entfernung. Dieser Versuch, bei dem die Lichterscheinung immer die gleiche Ausdehnung besitzt, beweist deutlich, daß die von der geladenen Spitze ausgehenden Elektronen nur ozonisieren, solange sie zur Lichtentwickelung Anlaß geben; dadurch bleibt hier das ozonisierende Agens das gleiche, während der Weg, auf dem die mit Gasmolekülen beladenen, zu Ionen gewordenen Elektronen ohne zu leuchten wandern, mit der Entfernung stark anwächst. Ob hierbei das entstehende Licht oder der von den fliegenden Elektronen auf die Gasmolekeln ausgeübte Stoß das ozonisierende Agens ist, läßt sich schwer entscheiden. Daß kurzwelliges Licht, welches vom Sauerstoff absorbiert wird, ozonisierend wirkt, ist von Regener nachgewiesen worden. Würde man den Vorgang der Ozonerzeugung rein photochemisch auffassen, so müßte man wohl zur Erklärung der hohen Ausbeuten annehmen, daß die schwache Lichterscheinung, die man bei der Spitzenentladung in Sauerstoff sieht, begleitet sei von einer unsichtbaren Strahlung, die vom Sauerstoff energisch absorbiert wird, und die auch bei Regener nicht mehr in den Sauerstoff eintrat, da man hier viel mehr Ozon erhält, als es dort mit Hilfe einer äußerst starken ultravioletten Lichtquelle zu erhalten möglich war. — Der Zusammenhang zwischen Lichtentwickelung der Entladung und

Ozonisierung erklärt auch die Erscheinung, daß eine negativ geladene Platinspitze nach langem Gebrauche eine viel höhere Ozonausbeute liefert als eine frisch gezogene. Der Grund hierfür ist in der Ausbreitung des negativen Glimmlichtes zu suchen, das bei kleiner Stromstärke an alter Spitze einen größeren Teil des Spitzendrahtes bedeckt.

Der Begriff „Ozonausbeute pro Amperestunde" hat nun im allgemeinen nur dann einen Sinn, wenn zu derselben die Angabe der Ozonkonzentration hinzugefügt wird. Redet man von Ausbeute ohne eine Angabe der letzteren, so versteht man darunter zumeist die Ausbeute für sehr geringe Ozonkonzentration oder die Nullausbeute. Daß die Ausbeute mit der Konzentration variabel ist, hat seinen Grund darin, daß die Gesamtwirkung der stillen Entladung auf den Sauerstoff sich aus zwei Teilen zusammensetzt, der ozonisierenden und der desozonisierenden Wirkung. Dieselbe Entladung, die das Ozon bildet, zerstört es auch zum Teil. Hieraus folgt, daß man mit Hilfe der stillen Entladung nicht Ozon von beliebiger Konzentration erzeugen kann, sondern daß eine bestimmte Grenzkonzentration existieren muß, bei welcher die Entladung ebensoviel Ozon bildet wie zerstört, bei welcher also die Ausbeute Null wird. Die ozonbildende und ozonzerstörende Wirkung der stillen Entladung unterliegt nun für die verschiedenen Entladungsformen ganz verschiedenen Gesetzmäßigkeiten, die man durch die Beobachtung trennen kann. Die ozonbildende läßt sich unter verschiedenen Bedingungen, z. B. bei Veränderung von Temperatur, Druck, Stromstärke, studieren, wenn man das Gas mit so großer Geschwindigkeit die Entladung passieren läßt, daß alles gebildete Ozon sofort weggeführt wird, ohne weiter von der Entladung beeinflußt werden zu können. Unterstützt wird man hierbei durch den bei der Spitzenentladung zustande kommenden elektrischen Wind. Bei einer beispielsweise negativ geladenen Spitze, an der das blaue Glimmlicht entwickelt ist, findet man nur einen Teil der stromdurchflossenen Gasbahn leuchtend. Wo das Leuchten aufhört, können die Gasmoleküle starke Ladungen empfangen und infolge der eintretenden Bewegung zum elektrischen Wind Veranlassung geben, welcher auch das gebildete Ozon fortführen kann. — Bei langsamer werdendem Gasstrom trifft die Entladung auch auf gebildetes Ozon, es tritt dann ihre desozonisierende Wirkung hinzu, und die Stromausbeute nimmt ab. Geht man in der Steigerung der Konzentration durch Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit nicht zu weit, so kann man eine lineare Beziehung zwischen Ausbeute und Konzentration annehmen, so daß $A_c = A_o - \beta . c$ wird.

Die Ozonbildung in den Ozonröhren ist ein etwas komplizierterer Vorgang als die beschriebene bei Gleichstromentladung aus kleinen metallischen Elektroden gegenüber Erdplatten. Die Ozonröhre wurde im Jahre 1857 von W. v. Siemens angegeben und bestand ursprünglich aus zwei konaxialen Glasröhren, die zwischen sich den Entladungsraum einschließen, während die äußeren die elektrische Energie zuführenden

Belegungen aus Stanniol oder angesäuertem Wasser gebildet werden. Dieser ursprünglichen Form, dem Glasapparat, steht neuerdings ein anderer Typus, der Metallapparat, zur Seite, bei welchem die innere Glasröhre durch ein Metallrohr ersetzt ist. Dieses besteht zumeist aus Aluminium oder vergoldetem Messing und kann mittels Metallschliff in den Glasmantel eingesetzt werden, der auf den Metallkonus abgeschliffen ist und dadurch vollkommene Dichtung bildet. Legt man an die äußeren Belegungen eine hinreichend hohe Wechselspannung an, so treten im Entladungsraum Leitungswechselströme stiller Entladung ein, welche auf reinen Sauerstoff oder Luft ozonisierend wirken, wenn das zu ozonisierende Gas den Entladungsraum durchstreicht. Elektrisch ist ein Ozonrohr anzusehen als bestehend aus mehreren hintereinandergeschalteten Kondensatoren, von denen einem ein Ohmscher Widerstand parallel geschaltet ist. Ist der Entladungsraum evakuiert oder mit einem vollkommenen Leiter gefüllt, so stellt das System, falls das Glas genügend isoliert, einen vollkommenen Kondensator dar, welcher keine Energie verzehrt, dessen Leistungsfaktor also Null ist, wenn die Energie = Stromstärke × Spannung × Leistungsfaktor ($\cos \varphi$) gesetzt wird. $\cos \varphi$ nimmt bei einem mittleren Leitungsvermögen, wie es ein Gas besitzen kann, seinen höchsten Wert an; beim praktischen Betrieb von verschiedenen Ozonröhren kommen alle möglichen Werte von $\cos \varphi$ von 0 bis 1 vor. In der Technik kommt es auf die pro Kilowattstunde erhaltene Ozonmenge an. Zur Bestimmung dieser „technischen Ausbeute" bedarf es einer Leistungsmessung am Ozonapparat; es genügt nicht, das Produkt Strom × Spannung zu kennen. Hierzu eignet sich besonders das Quadrantelektrometer, das die Leistung unabhängig von der benutzten Kurvenform des Wechselstromes gibt, auch bei hohen Frequenzen gut zu brauchen ist. Man wird für die technische Verwendung der Ozonröhren danach streben, den Leistungsfaktor möglichst nahe gleich 1 zu machen. Deshalb ist der Einfluß von Stromstärke und Frequenz auf denselben studiert worden. Mit steigender Stromstärke nimmt $\cos \varphi$ ab, entfernt sich von 1, was wohl darauf zurückgeführt werden kann, daß der wirksame Widerstand der Gasstrecke mit Zunahme des Stromes abnimmt. Je mehr dieses der Fall ist, um so kleiner muß $\cos \varphi$ werden, da bei vollkommener Leitung $\cos \varphi = 0$ ist. Steigert man hingegen die Frequenz des Wechselstromes, so wächst der Faktor und nähert sich der 1; erst bei sehr hohen Werten der Periodenzahl würde er sich nach der Theorie wieder verkleinern. Zur Ausnutzung eines gegebenen Apparates will man die Stromstärke nicht zu klein wählen; um dabei aber gleichzeitig einen möglichst großen Leistungsfaktor zu haben, genügt eine niedere Frequenz nicht, sondern sie muß höhere Werte, etwa 200 bis 500 Perioden pro Sekunde annehmen. Die Metallapparate sind den Glasapparaten überlegen; sie haben größere Leistungsfaktoren, außerdem den Vorteil, daß sie bei gleicher Spannung mehr Strom hindurchlassen, als gleich dimensionierte

Glasapparate. Durch höhere Periodenzahlen erzielt man also eine bessere Ausnutzung der Ozonröhren; bei gegebener Spannung liefern kurze, kleine Ozonröhren bei größerer Frequenz ebensoviel Ozon wie längere Röhren bei kleinerer Frequenz.

Steigert man allmählich die an ein Ozonrohr gelegte Potentialdifferenz, so bemerkt man Büschel, welche zwischen einzelnen Stellen der inneren Elektroden übergehen, deren Zahl beim Anwachsen zunimmt, bis ein gleichförmiges Leuchten im Entladungsraum eingetreten ist. An einer Metallspitze, welche gegenüber einer Erdplatte hohe Wechselspannung besitzt, sieht man den anodischen Büschel und das kathodische Glimmlicht abwechselnd, wenn man sie mit schwingender Lupe betrachtet. Daher wird es sehr wahrscheinlich, daß in den Ozonröhren im wesentlichen sich dieselben Vorgänge abspielen, wie bei stiller Gleichstromentladung aus Spitzen gegenüber Erdplatten, nur übereinander gelagert. Im Ozonrohr wirkt nur der Leitungsstrom, der das Gas des Entladungsraumes durchfließt, ozonisierend, nicht der Strom, der zur Aufladung des Kondensators dient. Letzterer kann meist so klein gemacht werden, daß er gegenüber dem Leitungsstrom vernachlässigt werden kann. Variiert man die Dicke des Entladungsraumes, so wird hierdurch das negative Licht, da es sich nur auf sehr geringe Entfernung hin erstreckt, gar nicht beeinflußt werden, wohl aber die Länge des positiven Büschels. Es ist also zu erwarten, daß bei dieser Veränderung ein Verhalten des Apparates zutage tritt, das dem einer positiven Kugel mit Büschel, deren Entladungspotential variiert wird, analog erscheint.

Die Vergleichung der Ozonisierung bei verschiedenen Entladungsformen geschieht am besten durch Betrachtung dreier Größen: der Nullausbeute, des Falles der Ausbeute mit der Konzentration und der Grenzkonzentration, der maximal erreichbaren. Die Nullausbeute ist mit dem Druck variabel, sie wächst bei der Ozonisierung des Sauerstoffs linear mit der Konzentration nach der Formel:

$$A_p^0 = A_{760}^0 \,[1 - (760 - p) \,.\, 0{,}00089],$$

wo p den Druck in Millimetern Hg bedeutet. Die Formel liefert für den Partialdruck des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft ($p = 160$): $A_{160}^0 = A_{760}^0 \,.\, 0{,}47$. Tatsächlich findet man in Ozonröhren die Nullausbeute in Luft ungefähr halb so groß wie in Sauerstoff, so daß die Ozonisierung bei sehr kleiner Konzentration ungefähr so erfolgt, als ob der Stickstoff nicht vorhanden sei. Die Temperatur ist auf die Nullausbeute, falls man die Dichte des Sauerstoffs konstant hält, ohne wesentlichen Einfluß. Anders bei Luft; hier rührt jedoch die Abnahme der Nullausbeute, die man bei Temperaturerhöhung beobachtet, wahrscheinlich von der Bildung von Stickoxyden her, die gleichzeitig durch die Entladung erfolgt und sekundär die Ozonisierung vermindern kann. — Wird das zu ozonisierende Gas anstatt trocken, feucht angewandt,

so sinkt die Nullausbeute sehr mit zunehmender Feuchtigkeit. Der Einfluß derselben ist je nach der benutzten Entladungsform sehr verschieden. Je länger die Strecke ist, auf welcher die Entladung im Gase leuchtend bleibt, um so größer ist der Feuchtigkeitseinfluß. In Sauerstoff ist die Herabsetzung der Ozonisierung hierbei kleiner als in der Luft. Im feuchten Gase vermögen sich die Gasionen mit Feuchtigkeit zu beladen und verlieren die zum Ozonisieren nötige Geschwindigkeit früher als in trockenem Gas; dies erklärt die geringere Ozonausbeute.

Die Abhängigkeit der Nullausbeute von der Entladungsform erklärt sich nach Früherem durch die Betrachtung der dabei entwickelten Lichterscheinung. Bei stiller Gleichstromentladung findet sich die höchste Nullausbeute bei stark entwickeltem positiven Büschel. Weniger gibt die negative Entladung und am wenigsten die positive Lichthaut. In den Ozonröhren ist die Dicke des Entladungsraumes sehr von Einfluß; je größer sie ist, desto länger ist der positive Büschel und desto höher die Nullausbeute. Sie zeigt ferner eine Abhängigkeit von der Stromdichte, mit deren Zunahme sie wächst. Auch die Kurvenform des angewandten Wechselstromes ist etwas von Einfluß, insofern durch sie die mittlere durch den Apparat fließende Stromstärke bestimmt wird. Die höchsten erhaltenen Nullausbeuten betragen z. B. in Sauerstoff in einem Metallapparat von 4,66 mm Entladungsraumdicke und $9{,}77 \cdot 10^{-3}$ Amp.: 1151 g O_3/Amp.-Stde., in atmosphärischer Luft: 500 g O_3/Amp.-Stde. bei $7{,}38 \cdot 10^{-3}$ Amp., während bei stiller Gleichstromentladung bei positiver Spannungselektrode und stark entwickeltem Büschel in Sauerstoff 598 g/Amp.-Stde. und in Luft 400 g/Amp.-Stde. erhalten worden sind.

Wenn man nun, um höhere Ozonkonzentrationen zu erhalten, die Strömungsgeschwindigkeit des zu ozonisierenden Gases im Entladungsraum herabsetzt, so tritt neben der ozonisierenden Wirkung die desozonisierende in Erscheinung. Sie unterliegt ganz anderen Gesetzmäßigkeiten; wächst bei steigender Temperatur stark an und nimmt mit sinkender entsprechend ab. Mit steigender Stromdichte nimmt der Gradient $\frac{dA}{dc}$ (A Ausbeute, c Konzentration) stark zu. Daher fällt bei Gleichstromentladung die $A - c$-Kurve viel steiler als in den Ozonröhren. Die negative Spitzenentladung hat einen kleineren Gradienten als die positive. Daher erklärt sich, daß in Ozonröhren, in denen die negative Entladung relativ vorherrscht, also bei kleinem Abstand der inneren Elektroden, $\frac{dA}{dc}$ am kleinsten wird und mit wachsender Entladungsraumdicke auch der Gradient zunimmt. Mit dem Gradienten steht natürlich die maximal erreichbare Konzentration in engem Zusammenhang. Die größten Grenzkonzentrationen erhält man also nach dem Gesagten bei tiefer Temperatur und kleinem Abstand der Innenelektroden. Für kleine Konzentrationen gilt die Gleichung:

$$A = A^0 - \beta c.$$

Setzt man die ozonbildende Wirkung gleich einer linearen Funktion der Sauerstoffkonzentration, die ozonzerstörende proportional der Ozonkonzentration, so ist die höchst erreichbare Ozonkonzentration gleich $\frac{A_0}{2\beta}$, eine Beziehung, die sich für nicht zu große Werte von β bestätigt. β stellt also ein ungefähres Maß der ozonzerstörenden Wirkung dar.

Für die Praxis sind die Metallapparate entschieden den Glasapparaten vorzuziehen, schon wegen der bedeutend höheren Leistungsfaktoren. Im allgemeinen wird man hohe Frequenzen verwenden; sie lassen zu, den Apparat stark zu belasten, geben aber auch einen hohen Gradienten. Es sind also für jeden Betrieb verschiedene Bedingungen in Erwägung zu ziehen, und nach der Konzentration, mit der man zu arbeiten wünscht, ist der Apparat auszuwählen, der die günstigsten Resultate gibt.

Ozonapparate.

Die zahlreichen Konstruktionen von Ozonapparaten, die uns in der neueren Patentliteratur[1]) begegnen, sind nur zu geringem Teil originell und zu noch geringerem Teil technisch brauchbar. Ein Erfinder will z. B. mit Spitzenentladung arbeiten und stattet seinen Apparat mit bürstenartigen Innenelektroden aus — dann macht die Vermeidung von Funken oder Lichtbögen Schwierigkeiten. Ein anderer ordnet, um Raum zu sparen und durch wiederholte Behandlung der Luft diese möglichst an Ozon anzureichern, mehrere Ozonröhren ineinander an, welche von der Luft nacheinander durchströmt werden — dann ist die abkühlende Oberfläche im Vergleich zu der vom Apparat aufgenommenen Leistung zu klein, das Gas wird warm und die Ozonausbeute nimmt ab. Von technischen Ozonapparaten mögen vier Typen hier genannt sein, deren Abbildung und kurze Beschreibung einem Vortrage von Dr. G. Erlwein (auf der 43. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Zürich; Journ. f. Gasbel. 1903, Nr. 43 und 44) entnommen ist:

1. Der Apparat von Siemens und Halske, mit Glasdielektrikum, zylindrischen Entladungsflächen, Wasserkühlung der äußeren geerdeten Elektrode, Aluminiumrohr als innerer isolierter Elektrode, 8000 Volt Wechselstrom-Betriebsspannung. Er verbraucht etwa 1 PS und liefert je nach der Strömungsgeschwindigkeit der Luft und dem Grade ihrer Trocknung 13,5 bis 27 g Ozon pro Stunde, entsprechend 18,4 bis 36,7 g O_3 pro Kilowattstunde.

2. Der Apparat von Tindal, ohne Dielektrikum, aber mit vorgeschaltetem Glyzerin-Alkohol-Widerstand zur Vermeidung von Funken. Die äußere Kastenelektrode ist doppelwandig und kühlbar. Betriebsspannung 40 bis 50000 Volt.

[1]) Vgl. z. B. Jahrb. d. Elektrochemie, Bd. 1—11 (1894—1905); Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 788 (1901) u. a.

3. Der Apparat von Abraham und Marmier, gekennzeichnet durch eine Reihe von quadratmetergroßen Glasplatten als Entladungsflächen, deren metallische Belegungen kastenförmig und kühlbar sind. Betriebsspannung etwa 40000 Volt. Das unter Hochspannung stehende Kühlwasser passiert vor und hinter dem Apparate zwei Regenfallunterbrechungen, die es von der Erde isolieren. Die Luft tritt durch ein mittleres Rohr zwischen die Kondensatorplatten und passiert den Entladungsraum in radialer Richtung. Zum Apparat ist eine Funkenstrecke (Deflagrator) parallel geschaltet; durch die so erzeugten Hochfrequenzströme soll die Ozonausbeute erhöht werden.

4. Der Apparat von Marius Otto besteht aus einem Metallkasten, in welchem isoliert eine Welle mit aufgesetzten dünnen Aluminiumscheiben rotiert. Zwischen beiden herrscht eine Spannungsdifferenz von 20000 Volt. Die Entladungen gehen ohne Dielektrikum zwischen den Schneiden und der Gefäßwand über.

Während die Systeme von Abraham und Marmier und von Tindal nur vorübergehend technisch zur Wasserreinigung benutzt worden sind, scheinen sich die von Siemens und Halske und von Otto größerer Beliebtheit zu erfreuen, letzteres besonders in Frankreich, wo z. B. die Société industrielle de l'Ozone für die Stadt Nizza ein großes Ozonwasserwerk nach dem Ottoschen System eingerichtet hat, welches täglich über 22000 cbm Wasser sterilisiert. (Die Betriebskraft von etwa 175 PS wird von der Stadt kostenlos geliefert[1]). Neben dieser Anlage in Bon Voyage soll eine zweite, etwas kleinere Anlage bei Rimiez errichtet werden, für etwa 14000 cbm Wasser Tagesleistung. Charakterisiert ist das Ottosche System außer durch den Ozonerzeuger selbst durch den émulseur, die Mischdüse, durch welche das zu sterilisierende Wasser selbst die richtige Menge ozonhaltiger Luft ansaugt und sich mit derselben innig mischt.

Eine Anlage in Chartres[2]), welche in 24 Stunden 6000 cbm Flußwasser (aus der Eure) reinigt, arbeitet gleichzeitig mit Filtration und Ozonisierung. Durch erstere wird die mittlere Zahl der Bakterien im Cubikcentimeter Wasser von 16000 auf 3000 herabgesetzt; der Rest wird durch Ozon getötet. Der Strom für die Ozonapparate System Otto wird von einer Einphasen-Wechselstrommaschine von 500 Perioden und 250 Volt geliefert und auf 20000 Volt transformiert. Für 1 ccm Wasser werden etwa 2 g Ozon gebraucht, entsprechend 50 Wattstunden. Danach würde die Ausbeute 40 g Ozon pro Kilowattstunde betragen; doch soll durch neueste Verbesserungen der Stromverbrauch noch erheblich vermindert worden sein.

Das System Siemens und Halske hat sich in Deutschland bewährt; das Ozonwasserwerk Paderborn ist seit 7 Jahren in Betrieb

---

[1]) Journ. de la Corniche, 10./3. und 5./5. 1907, 11./4. 1909. — [2]) Le Génie civil **54**, 57 (1908); E. T. Z. **30**, 264 (1909).

und soll die hygienischen Verhältnisse dieser Stadt wesentlich verbessert haben. Die Behandlung des Wassers mit der Ozonluft geschieht in 4 m hohen Rieseltürmen mit Kiesfüllung nach dem Gegenstromprinzip. Die Luft geht im Kreislauf von den Ozonapparaten durch die Türme wieder zu den Apparaten zurück. Das aus dem Turm fließende

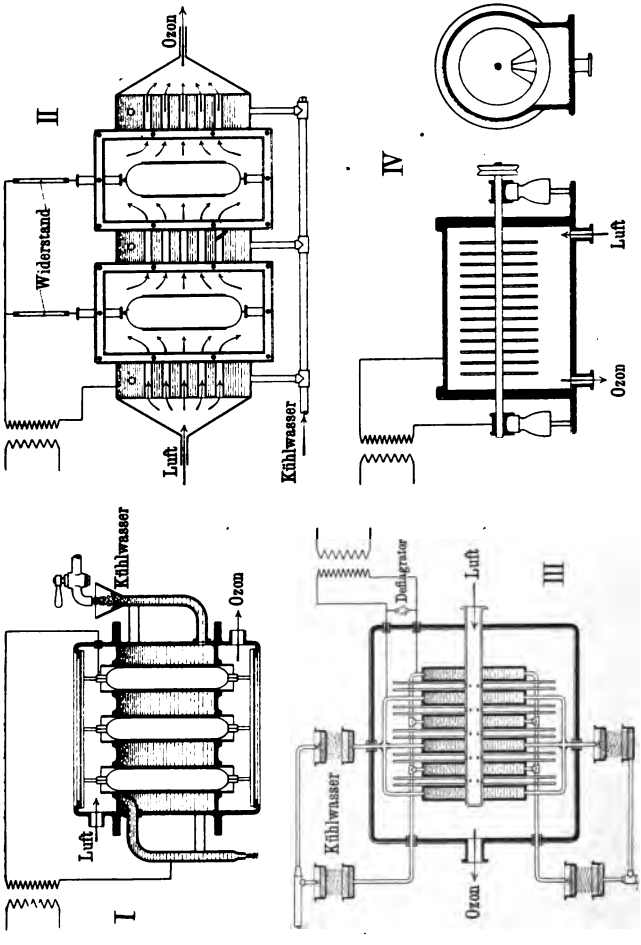


Fig. 69.

sterilisierte Wasser verliert auf Entlüftungskaskaden den Rest des gelösten Ozons, so daß es geruch- und geschmacklos in die Leitung kommt. Durch jeden Turmschacht von 1 qm Querschnitt gehen pro Stunde etwa 15 bis 20 cbm Wasser und 30 bis 40 cbm Ozonluft von geeignetem Ozongehalt [1]). Die enorm bakterizide Wirkung solcher ver-

[1]) Die Anlage soll jetzt verdoppelt werden und täglich bis 4000 cbm Wasser sterilisieren.

dünnter Ozonluftgemische mit nur wenigen Gramm Ozon im Cubikmeter ist durch zahlreiche Versuche im Kaiserlichen Gesundheitsamt in Berlin, im Kochschen Institut und an anderen Orten einwandfrei nachgewiesen; es kann infiziertes Wasser mit über 100000 Bakterien im Cubikcentimeter vollständig keimfrei gemacht werden, und zwar genügen 2 g Ozon für 1 cbm Wasser reichlich. Berücksichtigt muß allerdings werden, daß Ozon auch suspendierte organische Stoffe zerstört und aus Eisensalzen Ferrihydroxyd ausfällt und dabei verbraucht wird; um in diesem Falle zu große Ozonverluste zu vermeiden, muß man das Wasser vorher filtrieren bzw. das Eisen durch Luftsauerstoff ausfällen. Dies erwies sich z. B. nach einiger Zeit nötig beim Betrieb des von Siemens und Halske eingerichteten Ozonwasserwerkes Schierstein-Wiesbaden, da das Wasser stark eisenhaltig geworden war (vgl. den oben erwähnten Vortrag von G. Erlwein).

Häufig macht sich das Bedürfnis fühlbar, vergleichsweise geringe Wassermengen unmittelbar am Verbrauchsorte zu sterilisieren. Für diesen Zweck bauen Siemens und Halske transportable Ozonanlagen, die sich unter anderem im russisch-japanischen Kriege gut bewährt haben. Auch ganz kleine Hausapparate werden jetzt gebaut, die an die Lichtleitung angeschlossen und beim Öffnen des Wasserleitungshahnes selbsttätig eingeschaltet werden; nach 1 bis 2 Minuten fließt das Wasser ozonhaltig und völlig keimfrei ab, der Ozongeruch verschwindet nach kurzem Stehen an der Luft. Einen solchen kleinen Apparat bringen jetzt die Felten und Guillaume-Lahmeyerwerke in den Handel (vgl. Nr. 115 der Mitteilungen dieser Firma 1909, sowie M. Neisser, Arb. Kgl. Inst. f. exp. Ther., Frankfurt a. M. 1908, 4. H.). Transformator (120:5000 Volt) und Ozonisator (Glasplattenapparat) sind in einen geerdeten Schutzkasten eingebaut, Berührung des Hochspannungspoles ist also ausgeschlossen. Mit einem Primärstrom von 0,55 Amp. bei 120 Volt und 45 Perioden wurden 5 bis 6 mg O_3 im Liter Luft erzeugt bei etwa 2 Liter Luft in der Minute. (Versuche von Neisser.) Der Ozonverbrauch pro Liter Wasser beträgt etwa 2,5 bis 3 mg. Zum Ansaugen der Ozonluft und zu ihrer guten Durchmischung mit dem Wasser dient wie bei den Ottoschen Anlagen eine Mischdüse besonderer Konstruktion, die sich durch große Leistung bei vergleichsweise geringem Wasserdruck auszeichnen soll.

SACHREGISTER.

Calciumcarbid 13.
- Die technische Carbiderzeugung 13.
- Rohmaterialien 13.
- Kalkstein 14.
- Kohle 17.
- Elektroden 19.
- Betriebsarten und Apparate 20.
- Blockbetrieb 20.
- Abstichbetrieb 30.
- Elektrodenbelastung 40.
- Wahl des Stromsystems 43.
- Ofendimension und Konstruktion 48.
- Ofenschachtform 51.
- Ofenboden 54.
- Das Anfahren der Öfen 56.
- Betriebsresultate 57.
- Betriebsstörungen 58.
- Kraftvariation 60.
- Abstichmanipulation 63.
- Elektrodenfassung und Stromführung 65.
- Andere Ofensysteme 67.
- Weiterentwickelung der Ökonomie der Carbidprozesse 69.

Carborundum s. Siliciumcarbid.

Eisen s. Stahl.

Ferrosilicium 71.
- Rohmaterialien 72.
- Quarz 72.
- Kohlenmaterial 73.
- Eisenspäne oder -oxyde 74.
- Betriebsarten und Apparate 76.
- Elektrodenbelastung 80.
- Resultate 82.
- Abstich 83.
- Schlackenflüsse 84.
- Carborundumbildung 85.
- Gasentwickelung 86.
- Herstellung höherprozentiger Ferrosiliciumsorten 87.
- Abstichbehandlung 89.

Graphit, künstlicher 195.
- Achesons Verfahren 197.
- Umwandlung amorpher Kohle in Graphit 198.
- Die Öfen 199.
- Fabrikation 199.
- Qualitäten 201.
- Graphit als Schmiermittel 201.
- Graphit-Emulsion 202.
- Geformte Graphitkörper 202.
- Ofenleistungen 204.
- Preise 204.
- Produktion 205.
- Kontinuierliche Öfen 206.
- Andere Verfahren 206.
- Literatur 207.

Ofen, der elektrische 1.
- Allgemeine Entwickelung 1.

Ozon 237.
- Die Erzeugung von Ozon 237.
- Ozonisierung durch stille Entladung 240.
- Ozonapparate 246.

Salpetersäure 222.
- Die Erzeugung von Luftsalpetersäure 222.
- Aus der Literatur der letzten Jahre 236.

Schwefelkohlenstoff 219.
- Literatur 222.

Silicium 87.

Siliciumcarbid
- Carborundum 157.
- Chemische Eigenschaften 158.
- Bildungsweisen 158.
- Geschichte 158.
- Der Bau des Ofens 162.
- Die chemischen Reaktionen und der Stoffhaushalt des Ofens 166.
- Siloxicon 169.
- Die thermischen Verhältnisse des Ofens 171.

Einrichtung der Fabrik und Betrieb der Öfen 178.
Verlauf der Reaktion 177.
Ofenleistung, Selbstkosten, Produktionsstatistik 182.
Verwendung des Carborundums 187.
Silundum 190.
Auszug aus der Literatur 192.
Stahl 91.
Die technische Gewinnung von Eisen und Stahl im elektrischen Ofen 91.
Die Anfänge der elektrothermischen Eisenerzeugung 93.
Die Ofensysteme 98.
Lichtbogenöfen 100.
Widerstandsöfen 102.
Roheisenerzeugung 107.
Das Verfahren von Keller, Héroult und der Elektrometallgesellschaft 107.
Elektrischer Ofen und Hochofen 119.
Elektrostahldarstellung 122.
Die verschiedenen im elektrischen Ofen durchführbaren Stahlverfahren 122.
Verfahren Stassano 126.
„ Girod 133.
„ du Giffre 136.
„ Héroult 136.
„ Keller 141.
„ Kjellin 141.
Andere (reine) Induktionsverfahren 146.
Verfahren Röchling-Rodenhauser 146.
Elektrostahl 153.
Elektrostahlanlagen 156.
Tonerde 215.
Geschmolzene Tonerde 215.
Zink 209.
Die elektrothermische Zinkgewinnung 209.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

DIE WISSENSCHAFT

Sammlung naturwissenschaftlicher u. mathematischer Einzeldarstellungen.

Bis jetzt erschienen:

1. Heft: **Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen** von **Mme. S. Curie.** Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von **W. Kaufmann.** Dritte Auflage. Mit 14 Abbild. Preis ℳ 3.—, geb. ℳ 3.80.

2. Heft: **Die Kathodenstrahlen** von Prof. Dr. **G. C. Schmidt.** Zweite verbesserte u. verm. Auflage. Mit 50 Abbild. Preis ℳ 3.—, geb. ℳ 3.60.

3. Heft: **Elektrizität und Materie** von Prof. Dr. **J. J. Thomson.** Autorisierte Übersetzung von **G. Siebert.** Zweite verbesserte Auflage. Mit 21 Abbildungen. Preis ℳ 3.—, geb. ℳ 3.60.

4. Heft: **Die physikalischen Eigenschaften der Seen** von Dr. **Otto Freiherr von und zu Aufsess.** Mit 36 Abbild. Preis ℳ 3.—, geb. ℳ 3.60.

5. Heft: **Die Entwickelung der elektrischen Messungen** von Dr. **O. Frölich.** Mit 124 Abbild. Preis ℳ 6.—, geb. ℳ 6.80.

6. Heft: **Elektromagnetische Schwingungen und Wellen** von Prof. Dr. **Josef Ritter v. Geitler.** Mit 86 Abbild. Preis ℳ 4.50, geb. ℳ 5.20.

7. Heft: **Die neuere Entwickelung der Kristallographie** von Prof. Dr. **H. Baumhauer.** Mit 46 Abbild. Preis ℳ 4.—, geb. ℳ 4.60.

8. Heft: **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie** von Prof. Dr. **A. Werner.** Zweite durchgesehene und vermehrte Auflage. Preis ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

9. Heft: **Die tierischen Gifte** von Dr. **Edwin S. Faust.** Preis ℳ 6.—, geb. ℳ 6.80.

10. Heft: **Die psychischen Maßmethoden** von Dr. **G. F. Lipps.** Mit 6 Abbild. Preis ℳ 3.50, geb. ℳ 4.10.

11. Heft: **Der Bau des Fixsternsystems** von Prof. Dr. **Hermann Kobold.** Mit 19 Abbild. und 3 Tafeln. Preis ℳ 6.50, geb. ℳ 7.30.

12. Heft: **Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie** von Prof. Dr. **G. Jäger.** Mit 8 Abbild. Preis ℳ 3.50, geb. ℳ 4.10.

13. Heft: **Petrogenesis** von Prof. Dr. **C. Doelter.** Mit 1 Lichtdrucktafel und 5 Abbild. Preis ℳ 7.—, geb. ℳ 7.80.

14. Heft: **Die Grundlagen der Farbenphotographie** von Dr. **B. Donath.** Mit 35 Abbild. u. 1 farb. Ausschlagtafel. Preis ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

15. Heft: **Höhlenkunde** mit Berücksichtigung d. Karstphänomene von Dr. phil. **Walther von Knebel.** Mit 42 Abbild. Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.30.

16. Heft: **Die Eiszeit** von Prof. Dr. **F. E. Geinitz.** Mit 25 Abbild., 3 farbigen Tafeln und einer Tabelle. Preis ℳ 7.—, geb. ℳ 7.80.

17. Heft: **Die Anwendung der Interferenzen** in der Spektroskopie u. Metrologie von Dr. **E. Gehrcke.** Mit 73 Abbild. Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.20.

18. Heft: **Kinematik organischer Gelenke** von Prof. Dr. **Otto Fischer.** Mit 77 Abbild. Preis ℳ 8.—, geb. ℳ 9.—.

lag ... this book may ... chweig

WISSENSCHAFT

Sammlung naturwissenschaftlicher u. mathematischer Einzeldarstellungen.

19. Heft: **Franz Neumann und sein Wirken als Forscher und Lehrer** von Prof. Dr. **A. Wangerin.** Mit einer Textfigur und einem Bildnis Neumanns in Heliogravüre. Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.20.

20. Heft: **Die Zustandsgleichung der Gase u. Flüssigkeiten u. die Kontinuitätstheorie** v. Prof. Dr. **J. P. Kuenen.** Mit 9 Abb. Preis ℳ 6.50, geb. ℳ 7.10.

21. Heft: **Radioaktive Umwandlungen** von Prof. **E. Rutherford.** Übersetzt von **M. Levin.** Mit 53 Abbild. Preis ℳ 8.—, geb. ℳ 8.60.

22. Heft: **Kant und die Naturwissenschaft** von Prof. Dr. **Edm. König.** Preis geh. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

23. Heft: **Synthetisch-organische Chemie d. Neuzeit** von Prof. Dr. **Jul. Schmidt.** Preis ℳ 5.50, geb. ℳ 6.20.

24. Heft: **Die chemische Affinität und ihre Messung** von Dr. **Otto Sackur.** Mit 5 Abbildungen im Text. Preis ℳ 4.—, geb. ℳ 4.80.

25. Heft: **Die Korpuskulartheorie der Materie** von Prof. Dr. **J. J. Thomson.** Autorisierte Übersetzung von G. Siebert. Mit 29 in den Text eingedruckten Abbildungen. Preis ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

26. Heft: **Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik** von Dr. **P. Vageler.** Mit 16 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. Preis ℳ 4.50, geb. ℳ 5.20.

27. Heft: **Die Schwerebestimmung an der Erdoberfläche** von Prof. Dr. **Joh. Bapt. Messerschmitt.** Mit 25 Abbildungen. Preis ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

28. Heft: **Die Kraftfelder** von Prof. **V. Bjerknes.** Mit 29 Abbildungen. Preis ℳ 7.—, geb. ℳ 7,80.

29. Heft: **Physiologie der Stimme und Sprache** von Prof. Dr. **Hermann Gutzmann.** Mit 92 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln, zum Teil in Farbendruck. Preis geh. ℳ 8.—, geb. ℳ. 9.—.

30. Heft: **Die atmosphärische Elektrizität.** Methoden und Ergebnisse der modernen luftelektrischen Forschung von Prof. **H. Mache** und Prof. **E. v. Schweidler.** Preis ℳ 6.—, geb. ℳ 6.80.

31. Heft: **Das Klimaproblem der geologischen Vergangenheit und historischen Gegenwart** von Dr. **Wilh. R. Eckardt.** Mit 18 Abbildungen und 4 Karten. Preis ℳ 6.50, geb. ℳ 7.10.

32. Heft: **Lichtbiologie.** Die experimentellen Grundlagen der modernen Lichtbehandlung, zusammengestellt von Dr. **Albert Jesionek,** Professor an der Universität Gießen. 1910. Preis ℳ 4.—, geb. ℳ 4.80.

33. Heft: **Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen.** Von Prof. Dr. **Bernh. Dessau.** Mit 82 Abbildungen im Text und auf 3 Tafeln. Preis ℳ 7.—, geb. ℳ 8.—.

34. Heft: **Die elektrische Fernübertragung von Bildern.** Von Dr. **Rob. Pohl.** Mit 25 Abbildungen. Preis ℳ 1.80, geb. ℳ 2,50.

(Weitere Hefte in Vorbereitung)

Ausführl. Verzeichnis über die einzelnen Bände mit Inhaltsangabe usw. kostenlos.

Verlag vo… …hweig.

Chem… …se.

Handb… …lf-
sichtig… …lt.

In…

P…

G…

Zwei B… …Nr. 8.

Er… …)

Preis geh… …b,—.

1. He… …D.

1. Wasser un… …n. Labor.
2. Brennstoff… …nindustrie
3. Pyrometrie… …*Seger* und
4. Rauch-, H… …*Cramer*

2. Heft. Preis Mark 7,50.

5. Leuchtgas . . . . . *J. Becker*
6. Calciumcarbid und Acetylen *J. H. Vogel*
7. Erdöl, Teeröle. Paraffin, Montanwachs, Ozokerit, Schmieröle, Asphalt . } *C. Engler* u. *L. Ubbelohde*
8. Fette, fette Öle, Glyzerin, Kerzen, Seifen . . . } *W. Fahrion*

3. Heft. Preis Mark 7,—.

9. Eisen . . . . . *A. Ledebur*
10. Metalle (außer Eisen) . . } *B. Neumann*
11. Metallsalze . . . . . }

4. Heft. Preis Mark 4,20.

12. Anorganische Säuren . . . *H. Benedict*
13. Soda . . . . . *W. Kolb*
14. Kalisalze . . . . . *Bokemüller*
15. Pottasche, Salpeter . . . . *E. Schaefer*
16. Brom . . . . . *Bokemüller*
17. Chlor, Chlorkalk . . .
18. Schwefelnatrium, Antichlor, Tonerde, Aluminiumsulfat . . . . . } *W. Kolb*

5. Heft. Preis Mark …,—.

22. Rübenzucker . . . . . *R. Frühling*
23. Stärke, Dextrin, Traubenzucker . . . . . *E. Parow*
24. Bier . . . . . { *H. Vogel* *C. Bleisch*
25. Wein . . . . . *P. Kulisch*
26. Spiritus . . . . . *H. Hanow*
27. Essig, Holzgeist . . . . . *F. Rothenbach*

3. Heft. Preis Mark 10,—.

28. Handelsdünger u. Stallmist
29. Bodenarten und Erntesubstanzen . . . . . } *P. Wagner*
30. Luft . . . . . *Ch. Nussbaum*
31. Ätherische Öle . . . . . *J. Helle*
32. Leder und Gerbstoffe . . . *M. Philip*
33. Leim . . . . . } *R. Kissling*
34. Tabak . . . . . }
35. Kautschuk und Guttapercha *Ed. Herbst*
36. Spreng- und Zündstoffe . . *H. Kast*

4. Heft. Preis Mark 12,—.

37. Steinkohlenteer . . . . } *G. Schultz*
38. Farbstoffe und zugehörige Industrien . . . . . }

∴ …hrlichen Prospekt kostenlos. ∴

b89089685838

b89089685838a